

Untersuchungen
der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R 30° -Überstruktur
von Au auf Si (111) mittels Rumpfniveau
- und winkelaufgelöster
Photoelektronenspektroskopie

Alexander Bogen

Disbui. München

1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchungen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ – Überstruktur von Au
auf Si(111) mittels Rumpfniveau – und winkelaufgelöster
Photoelektronenspektroskopie

Dissertation der Fakultät für Physik der Ludwig – Maximilians –
Universität München

vorgelegt von Alexander Bogen
aus München

München, den 22.12.1987

1. Gutachter : Prof. Dr. W. Moritz
2. Gutachter : Prof. Dr. R. Sizmann

Tag der mündlichen Prüfung: 03.03.1988

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Si(111)/Au- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Struktur mittels Rumpfniveau - und winkelaufgelöster Valenzband - Photoelektronenspektroskopie. Als zusätzliche Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Oberfläche dienten Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) sowie Auger - Elektronen - Spektroskopie. Die Untersuchungen umfassen den Bedeckungsbereich, der in der Literatur der Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Überstruktur bis hin zu deren vollständiger Besetzung zugeordnet wird (Goldbedeckungen von etwa 0.5 - 1 Monolage).

Die Photoemissionsexperimente fanden unter Verwendung von Synchrotronstrahlung im Photonenenergiebereich von 18 - 130 eV am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (Bessy) statt. Zum Nachweis der Photoelektronen diente ein Display - Analysator.

Im LEED - Beugungsbild wird bei einer Goldbedeckung von 0.5 Monolagen Koexistenz von zwei Phasen, einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Struktur und einer, insbesondere in Richtung der langen Überperiode, stark fehlgeordneten 8×2 - Überstruktur gefunden. Bei Bedeckungen von 0.8 und 1 Monolage liegt eine Domänenstruktur der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Rekonstruktion neben grösseren geordneten Bereichen vor. Diese Domänenstruktur wird anhand des Auftretens diffuser Satellitenreflexe kenntlich und ist, wie auch die 8×2 - Struktur, bisher noch nicht beobachtet worden.

Bereiche der (7×7) - Rekonstruktion der reinen Oberfläche sind bei keiner Bedeckung detektierbar. Zwischen fehlgeordneten Bereichen der

Oberfläche und Stufen besteht ein möglicher Zusammenhang.

Die vorliegenden Ergebnisse weisen darauf hin, dass die $\sqrt{3}$ - Struktur neben der Überperiode, hervorgerufen durch die Au - Adsorbatschicht, auch eine adsorbatinduzierte Rekonstruktion der Oberfläche beinhaltet.

In Auger - Untersuchungen zeigt sich ab etwa 0.8 Monolagen Abweichung vom rein zweidimensionalen Schichtaufbau. Dies kann mit Hilfe von Messungen der Austrittsarbeit einsetzender Au - Agglomeration in zweiter Adlage zugeordnet werden. Die Austrittsarbeitsmessungen lassen vermuten, dass in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Rekonstruktion Au die oberste Atomlage bildet. Ebenso lässt sich aus LEED -, Auger - und Austrittsarbeitsmessungen ableiten, dass die bei Bedeckungen von über 1 ML auftretende 6×6 - Überperiode eine Inselstruktur auf $\sqrt{3}$ - Unterlage darstellt. Damit dürfte ab 0.8 Monolagen Wachstum dieser Überstruktur einsetzen, die Modulation der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Rekonstruktion könnte mit einer Au - Konzentrationsmodulation verbunden sein.

Valenzbandmessungen mittels Photoelektronenspektroskopie zeigen keine Bedeckungsabhängigkeiten, möglicherweise ist dies zum Teil auf durch Fehlordnungen verbreiterte Signale zurückzuführen. Die Messungen spiegeln im wesentlichen Eigenschaften der $\sqrt{3}$ - Phase wieder. Das ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die $\sqrt{3}$ - Phase bei allen drei untersuchten Bedeckungen den flächenmässig grössten Anteil darstellt.

Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Struktur ist ausgezeichnet durch zwei charakteristische Oberflächenzustände. Die Bindungsenergien dieser schwach dispergierenden Zustände betragen 1.8 bzw. 3 eV. Beide weisen s - p - Charakter und σ - Symmetrie auf, es könnte sich um Au - Si - Hybridzustände halten. Die Au - 5d - Zustände mit Bindungsenergien der Maxima um 5 bzw. 7 eV weisen ebenfalls nur sehr geringe Dispersionen auf. Dies lässt einen stärker lokalisierten Charakter der besprochenen Zustände vermuten.

Fehlende Doniach - Sunjich - Linienform der Si - 2p - Rumpfniveausignale dürfte auf die nur geringe Zustandsdichte an der Fermikante zurückzuführen sein.

Untersuchungen auf Spiegelsymmetrie und Analyse der Winkelverteilung der Photoemissionsintensität lassen keine trigonale Symmetrie nachweisen. Die Lokalisation der Valenzband - Zustände sowie nicht eindeutige Korrelation der Winkelverteilungen mit der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Oberflächenbrillouinzone lassen eine Interpretation in Bezug auf die Symmetrie der Einheitszelle problematisch erscheinen und beschränken die Aussage der nicht nachweisbaren trigonalen Symmetrie auf lokale Symmetrie von Adsorbatstrukturen.

Auch damit kann ein jüngst vorgeschlagenes Strukturmodell von diesen Messungen nicht bestätigt werden.

Die Au - induzierten Valenzbandzustände erweisen sich in Übereinstimmung mit den Symmetrieuntersuchungen als Oberflächenzustände ohne merkliche Wechselwirkung mit Volumenzuständen des Si.

In oberflächenempfindlichen Rumpfniveaumessungen wird eine Monolage positiv polarisierter Si - Atome als obere Substratschicht detektiert. Die Bindungsenergie des Si - $2p_{3/2}$ - Rumpfniveau liegt um 500 meV über derjenigen des Volumenniveaus. In den Messungen zeigt sich ein, möglicherweise auch fehlordnungsbedingt, breites Signal, das keinerlei Bedeckungsabhängigkeiten aufweist. Valenzladungsverschiebungen in polarisierten lokalen Au - Si - Bindungen als einzige Ursache für die Bestimmung der Bindungsenergie der Si - $2p$ - Oberflächenrumpfniveaus erscheint wenig plausibel.

Volumenempfindliche Si - $2p$ - Rumpfniveaumessungen ergeben eine bedeckungsunabhängige Oberflächenbarriere (Bandverbiegung) im Bedeckungsbereich zwischen 0.5 Monolagen ($(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - und (8×2) - Struktur) und 1 Monolage ($(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Struktur und Agglomerate). Im Vergleich zur 7×7 - Rekonstruktion erfolgt eine um 350 meV grössere Bandverbiegung in Richtung zur Fermienergie.

Die Bandverbiegung könnte ihren Ursprung in Au - induzierten, negativ geladenen Grenzschnittzuständen haben, die aufgrund spezifischer Wechselwirkungen entstehen. Diese "effektive" Grenzschnitt zwischen Si (Volumen) und Au - Si - Oberfläche (rekonstruierte Oberflächenregion) dürfte nicht mit der aktuellen Oberfläche identisch sein, bedeckungsabhängige oder von der Topologie der Oberfläche abhängige Veränderungen sind mit den Messungen nicht zu detektieren.

Mit Ausnahme der Dispersionen der Anregungen A1 und A2 sowie winkelintegrierter, geordnete ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) und ungeordnete Monolagenbedeckung vergleichender Valenzbandspektren werden vergleichbare Messungen in der Literatur nicht erwähnt.

Die Messergebnisse bestätigen nicht die bisher in der Literatur vorgeschlagenen Strukturmodelle, liefern allerdings auch keinen positiven Nachweis für ein bestimmtes Strukturmodell.

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Zusammenfassung	I
1. Einleitung	1
2. Experimenteller Aufbau und Präparation	8
2.1: UHV — System	8
2.2: "Display" — Elektronen — Analysator	9
2.3: Betriebsarten des Analysators	16
2.4: Kristallpräparation	18
2.5: Oberflächencharakterisierung mittels Auger — Elektronen — Spektroskopie und Beugung nieder— energetischer Elektronen	21
3. Valenzband — Photoelektronenspektroskopie	30
3.1: Grundlagen	30
3.1a: Photoemission von Festkörper — Oberflächen	30
3.1b: Oberflächenzustände	33
3.1c: Symmetrie — Auswahlregeln	34
3.1d: Winkelverteilungsmuster der Photoemission (ADP)	36
3.2 : Winkelintegrierte Valenzbandmessungen	39
3.2a : Si(111)/Au($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° — Valenzband	39
3.2b : Abhängigkeiten der Valenzbandsignale von der Photonenenergie	46



3.3: Winkelaufgelöste Valenzbandmessungen	50
3.3a: Symmetrie — Untersuchungen	50
3.3b: Zweidimensionale Energiedispersion	61
3.3c: ADP	75
4. Si — 2p — Rumpfniveau — Photoemission	87
4.1: Oberflächenempfindliche Si — 2p — Rumpfniveau — Photo-	
emission	87
4.1a: Grundlagen	87
4.1b: Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	93
4.2: Volumenempfindliche Si — 2p — Rumpfniveau — Photo-	
emission (Bandverbiegung) und Austrittsarbeit	112
4.2a: Grundlagen	112
4.2b: Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	118
5. Strukturuntersuchungen	128
5.1: Strukturuntersuchungen mittels Beugung nieder-	
energetischer Elektronen	128
5.1a: Si(111)/Au(8x2)	130
5.2a: Si(111)/Au($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°	135
5.2: Strukturdiskussion	142
Referenzen	151

1. Einleitung

Das Verständnis der mikroskopischen Eigenschaften von Metall — Halbleiter — Kontakten ist wesentliche Grundlage zur Entwicklung von Bauelementen der Mikroelektronik und zur Steuerung ihrer elektrischen Eigenschaften ⁽¹²⁾.

Informationen über die Zusammensetzung der Grenzschicht (Interface) könnten einen Beitrag zum Verständnis der atomaren Mechanismen liefern, welche technologisch wichtige Eigenschaften wie die Schottky — Barriere hervorrufen. Grundlegende Untersuchungen erfassen daher den Beginn der Metall — Halbleiter — Wechselwirkungen.

In Abhängigkeit von Reaktionspartnern und Reaktionsbedingungen lassen sich atomar scharfe oder stark durchmischte, weitreichende Grenzbereiche erhalten. Zudem ist die Bildung von Metall — Halbleiter — oder Silizid — Halbleiter — Grenzschichten zu beobachten, letzteres insbesondere bei reaktiven Übergangsmetallen mit unvollständig gefüllten d — Niveaus ⁽¹⁴⁵⁾. So bilden etwa Nickel oder Palladium auf der (111) — Fläche von Silizium (Si) stabile, metallische, epitaktische Silizide mit atomar scharfen Grenzflächen aus ⁽¹⁴⁵⁾.

In der Reihe der Edelmetalle Kupfer (Cu), Silber (Ag) und Gold (Au) bildet lediglich Cu stabile Silizide aus, dabei wird auf Si(111) keine scharfe Grenzfläche beobachtet ⁽⁷⁷⁾. Ag hingegen zeigt bei Raumtemperatur auf Si(111)7x7 keine Tendenz zur Durchmischung, auf der 2x1 — Oberfläche soll die Reaktion zu einer auf zwei Atomlagen begrenzten Schicht führen. Darüber hinaus wird Schichtwachstum von

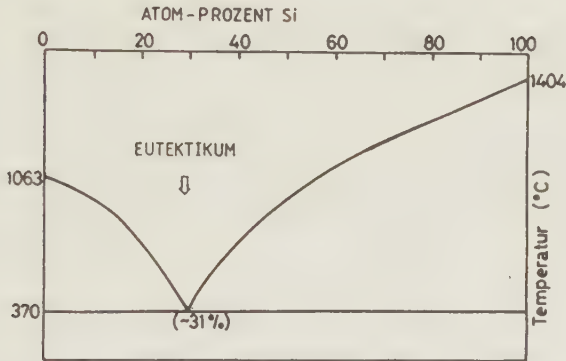
Ag(111) beobachtet ⁽⁷⁷⁾. Bei Reaktionstemperaturen von über 200° C tritt Stranski – Krastanov – Wachstum von Ag(111) – Inseln auf geordneter Unterlage ($(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$) auf ⁽⁷⁶⁾.

Die Reaktion von Au mit Si(111) erfolgt nach komplexeren Mechanismen. Bei Raumtemperatur ist Interdiffusion zu beobachten. Aus Ionenstreuungs ⁽¹²⁶⁾ –, Rumpfniveau ⁽¹⁵⁵⁾ – und Auger ⁽¹⁵⁶⁾ – Messungen wird auf eine Si – Si/Au – Legierung – Au – Sandwichstruktur ^(9,76,77) geschlossen. Einer über 15 Å dicken, durchmischten Region ^(9,155,126) und einer Schicht nahezu reinen Goldes ⁽⁹⁾ folgt eine 1 – 2 Monolagen (ML) betragende Deckschicht ⁽¹¹³⁾ nahezu eutektischer Zusammensetzung (Au_3Si , ^(6,77)). Der Einsatz der Interdiffusion ist ungeklärt, die Literaturangaben schwanken zwischen Interdiffusion ab etwa 3 – 5 ML Au – Zugabe (EELS, ^(18,42,44), Auger ^(18,42)) und von Beginn an (Valenzband ⁽⁶⁾ –, Rumpfniveau ⁽¹⁵⁵⁾ – und Auger ⁽¹⁰⁹⁾ – Messungen), wobei im letzteren Fall nach Zugabe von 1 ML Au eine Schicht eutektischer Zusammensetzung ^(6,76) vorliegen soll.

Tempern mehrerer 100 ML dicker Schichten bei 350 – 400° C führt zu Au – Siliziden ⁽¹⁴⁹⁾, diese sind thermodynamisch jedoch nicht stabil ^(76,150) (Siehe Abbildung 1.1).

Tempern über 550° C führt zu Entmischung der bei 350 – 400° C gebildeten legierten Zonen unter Ordnung der Oberfläche, bei direkter Reaktion durch Au – Abscheidung bei Substrattemperaturen von $\geq 550^\circ \text{C}$ ergeben sich nach LEED – und Auger – Untersuchungen ⁽¹⁵⁶⁾ sowie Rumpfniveau – Messungen ^(77, 155) identische Oberflächen – Topologien.

Abb. 1.1 : Binäres Phasendiagramm des Systems Au/Si (154)

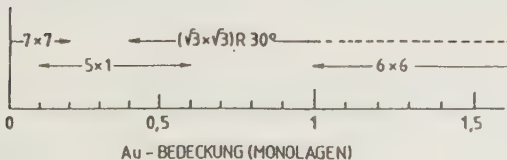


Binäres Phasendiagramm des Systems Au/Si (aus (154)).
Das eutektische Gemisch enthält etwa 31 Atom - Prozent Si, Silizide sind thermodynamisch nicht stabil.

Abb. 1.2 : Au - induzierte Überstruktur - Beugungsbilder bei
Bedeckungen bis zu 1,5 ML, Substrattemperatur = 700° C (135)

ÜBERSTRUKTUREN (BEUGUNGSBILDER)

Au / Si (111) $T_{OF} = 700^{\circ}\text{C}$



Der Bereich bis zu 1,5 ML ist durch 3 Überstrukturen gekennzeichnet (Abbildung 1.2).

Man detektiert zwischen 0,1 und 0,4 ML eine 5×1 — Überperiode, zwischen 0,4 und 0,6 ML einen Koexistenzbereich der 5×1 — und der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ — Struktur (abgekürzt : $\sqrt{3}$), ab da bis zu 1 ML die $\sqrt{3}$ allein, darüber hinaus Koexistenz der $\sqrt{3}$ mit einer 6×6 — Überperiode. Die Grenzbedeckungen (kritischen Bedeckungen) betragen 0,4 (5×1), 1 ($\sqrt{3}$) und 1,5 (6×6) ML ⁽⁷⁶⁾.

Bisher besteht allerdings keine eindeutige Zuordnung der Bedeckungen zu einzelnen Strukturen, da die Bedeckungsmessungen stets Mittelwerte ergaben. Die lokale Bedeckung innerhalb eines Bereiches mit geordneter Struktur kann daher Abweichungen zeigen.

Auger — Messungen zeigen bis zu 1 ML direkt angebotsproportionale Steigung der Signalintensitäten, bis zu 1,5 ML weitere lineare, geringere Steigung, bei weiterer Zugabe kaum noch Signaländerungen ⁽¹⁵⁶⁾, der Haftkoeffizient betrage eins.

Dieser Verlauf ist kennzeichnend für Schichtwachstum in zwei Lagen mit anschliessendem Inselwachstum (Stranski — Krastanov — Mechanismus ^(108,140)). Es bilden sich epitaktische Au(111) — Inseln ⁽⁷⁷⁾, die etwa 10% der unveränderten Unterlage bedecken und eine 3 — 4 ML betragende Deckschicht enthalten ⁽¹⁵²⁾, die aufgrund der Aufspaltung des Si — $L_{2,3}^{VV}$ — Auger — Signals ⁽¹⁵⁴⁾ (hochauflösende Scanning — Auger — Messungen ⁽¹⁵²⁾) als metallische Au — Si — Legierung angesehen wird.

Neben einem Kettenmodell für die 5×1 - Überstruktur mit lateraler und vertikaler Rekonstruktion der Si - Oberfläche ^(135,151) existiert ein Strukturmodell für die $\sqrt{3}$ - Überstruktur ⁽¹⁵⁾, in welchem die nichtrekonstruierte Grundgitterstruktur der Si(111) - Fläche weitgehend erhalten bleibt (Siehe Abschn. 5.2, Abb. 5.6).

In $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Periodizität ist ein Si - Atom der obersten Atomlage durch einen trigonalen Au_3 - Cluster ersetzt. Die Adsorbatstruktur weist trigonale Symmetrie auf.

Berechnungen der elektronischen Struktur der $\sqrt{3}$ - Phase existieren bisher nicht ⁽¹⁶⁾, ein Modell der Au - Si - Wechselwirkung wurde anhand von Berechnungen der elektronischen Struktur einer idealisierten Au_3Si - Phase aufgestellt ⁽¹²⁾.

Während für Übergangsmetalle mit nicht gefüllten d - Niveaus Si - sp - Metall - d - Wechselwirkungen postuliert werden ^(94,145), werden für Au (und Ag ⁽³⁵⁾) Si - sp - Au - sp - Wechselwirkungen vorhergesagt, die Au - d - Zustände sollen auf Intergoldbindungen beschränkt bleiben. Es wird Au - Si - Zustandsdichte insbesondere zwischen 0 (Fermikante) und -2 eV sowie bei -9 eV postuliert, letztere lässt sich experimentell aus Gründen des Wirkungsquerschnittes erst im Au - 5d - Cooper - Minimum beobachten ⁽¹²⁾. Diese Art der Wechselwirkung wird anhand von vergleichenden Valenzbandmessungen unter Ausnützen des Cooper - Minimums der d - Zustände (Au 5d : $hw \approx 150$ eV ⁽¹²⁾) für Au/Si ⁽¹²⁾ und Ag/Si ⁽¹²⁾ als bestätigt angesehen.

Für die $\sqrt{3}$ - Überstruktur im System Ag/Si existieren unterschiedliche Bedeckungsangaben ($2/3$ und 1 ML, ^(76,77)) und unterschiedliche

Strukturmodelle (Abschnitt 5.2). Bei der Besprechung der vorliegenden Messungen werden Vergleiche zu diesem sehr häufig untersuchten System gezogen.

In der vorliegenden Arbeit soll die $\text{Si}(111)/\text{Au} - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ - Rekonstruktion in ihrem gesamten Existenzbereich mittels Rumpfniveau - und winkelaufgelöster Valenzband - Photoelektronen - Spektroskopie untersucht werden. Zur ergänzenden Charakterisierung der Oberfläche dienen Beugung niederenergetischer Elektronen und Auger - Spektroskopie.

Aus oberflächenempfindlichen Rumpfniveaumessungen lassen sich Rückschlüsse auf elektronische Konfiguration, Valenzladungsdichte und atomare Umgebung des betrachteten Atoms ziehen sowie Mengen spezifischer Oszillatoren ermitteln. Volumenempfindliche Rumpfniveaumessungen stellen einen Monitor für Änderungen der Bandverbiegung dar, daneben wird ein Bezugswert der Rumpfniveau - Bindungsenergie bei der Diskussion der oberflächenempfindlichen Messungen erhalten.

Aus winkelaufgelösten Valenzbandmessungen sind zweidimensionale Energiedispersionen der untersuchten Zustände direkt erhältlich, die Ausnutzung der linearen Polarisierung der Synchrotronstrahlung erlaubt eine Untersuchung der Zustände hinsichtlich ihres Symmetriecharakters. Darüber hinaus werden Winkelverteilungen der Photoemission diskutiert sowie anhand verschiedener Messungen die Valenzbandzustände der Oberfläche auf Überlappung mit Volumenzuständen untersucht.

Anhand der Messergebnisse soll die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Struktur diskutiert werden, daneben sollten etwaige Bedeckungsabhängigkeiten von Struktur und Ordnungszustand der Oberfläche untersucht werden.

Die photoelektronischen Messungen fanden im Frühjahr 1986 unter Verwendung monochromatisierter Synchrotronstrahlung am Strahlrohr TGM3 ⁽¹⁴⁴⁾ des Berliner Elektronenspeicherrings für Synchrotronstrahlung (BESSY) statt.

2. Experimenteller Aufbau und Präparation

2.1: UHV - System

Der experimentelle Aufbau besteht aus zwei über ein Ventil UHV - dicht miteinander verbundenen, unabhängig gepumpten Edelstahl - Rezipienten.

In der Präparationskammer werden Kristalloberflächen präpariert und charakterisiert, in der Analysatorkammer befindet sich der Photoelektronen - Analysator. Die Übergabe der Proben erfolgt mittels einer magnetgekoppelten Lineardurchführung.

Beide Rezipienten sind mit Druckmessröhren versehen.

An Pumpsystemen stehen jeweils eine Turbo - Molekularpumpe, eine Ionengetterpumpe sowie eine mit Kühlschild versehene Titan - Sublimationspumpe zur Verfügung.

In der Analysatorkammer wird ein Enddruck im unteren 10^{-11} Torr - (10^{-9} Pa -) Bereich erzielt, in der Präparationskammer ein Enddruck von etwa $2 \cdot 10^{-10}$ Torr.

In letzterer befinden sich eine Vorrichtung zur Kristallsplattung, eine Ionenquelle zur Reinigung von Oberflächen mittels Zerstäubung, ein Probenmagazin zur Aufnahme von 8 Proben auf Kupferhaltern , mehrere thermische Verdampferquellen sowie eine Partialdruckmessröhre. Drei verschiedene Testgase können über ein Gasdosiersystem zugeführt werden.

An Analysatoren zur Charakterisierung von Oberflächen (OF) stehen ein 4 - Gitter - Leed - Analysator (LEED = Beugung niederenergetischer Elektronen) sowie ein Zylinderspiegelanalysator (CMA) für Auger -

Elektronen - Spektroskopie (AES) zur Verfügung. Zur Adaption des CMA sowie zusätzlicher Flansche zur Aufnahme von Systemen zur OF - Präparation musste die vorhandene Analysatorkammer um eine Arbeitsebene erweitert werden. Dies erforderte den Aufbau eines Manipulators mit erweitertem vertikalen Arbeitsbereich. Zusätzlich befindet sich an der Präparationskammer eine weitere, über ein Ventil getrennte, separat gepumpte UHV - Kammer. Sie dient als weitere Präparationskammer und wurde von T. Weser im Rahmen seiner Promotion aufgebaut⁽¹⁴⁶⁾.

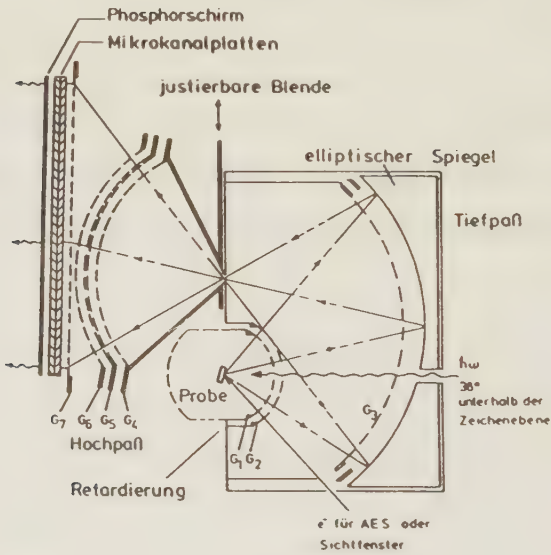
2.2: "Display" - Elektronen - Analysator

In der Analysatorkammer befindet sich der von D. Rieger im Rahmen seiner Promotion konstruierte "Display" - Analysator (EMDA = Ellipsoidal mirror display analyzer⁽¹⁵⁹⁾) zur Messung von Energie und Emissionsrichtung von Photoelektronen.

Abbildung 2.1 zeigt ein Schnittbild des Analysators.

Die elektromagnetische Strahlung fällt unter einem Winkel von 38° unterhalb der Zeichenebene auf die in einem Brennpunkt des elliptischen Spiegels befindliche Probe. Durch Reflektion der ausgelösten Photoelektronen am Spiegel wird der Probenort auf den zweiten Brennpunkt der Ellipse abgebildet. Dort befindet sich eine über eine justierbare Blende variable Austrittsöffnung. Zwischen Probe und dem sphärischen Netz G1 lässt sich eine Spannung zur Kompensation von Austrittsarbeitssdifferenzen zwischen Probe und G1 anlegen. Damit ist der Raum zwischen Probe und G1 feldfrei, was Verzerrungen von Elektronenbahnen verhindert.

Abbildung 2.1: "Display" - Analysator (159)



Retardierung:

Sphärische Netze G1 und G2

Tiefpaß:

Rotationselliptischer Spiegel und Netz G3

Hochpaß:

Sphärische Netze G4 - G6

Elektronennachweis:

Zweistufige Mikrokanalplatten und Phosphorschirm

Potentiale:

$$U_{\text{Probe}} = U_1 - 4\phi$$

 $(\Delta\phi = \text{Austrittsarbeitsdifferenz G1/Probe})$

$$U_{\text{Spiegel}} = - \frac{E_R}{e}$$

$$U_5 = - \frac{E_S}{e}$$

$$U_2 = U_3 = U_4 = U_6 = U_7 = 0$$

Durch gemeinsame Variation der Spannung U_1 an Probe und G_1 erfolgt die Variation der Energie der zu analysierenden Elektronen.

Zwischen G_1 und G_2 werden nachzuweisende Photoelektronen auf eine konstante Durchlassenergie gebracht (Retardierung). Zwischen dem elliptischen Spiegel und dem elliptischen Netz G_3 liegt ein Gegenfeld ($-\bar{E}_R$) an. Nur Elektronen mit einer kinetischen Energie unterhalb einer charakteristischen Abschneidenergie $-E_R/e$ werden am Spiegel reflektiert, womit ein Energie – Tiefpass realisiert ist.

Hinter dem zweiten Brennpunkt befindet sich eine sphärische Gegenfeldanordnung (G_4 bis G_6), welche einen Hochpass (Durchlassenergie $\geq -E_S/e$) darstellt. Hoch – und Tiefpass bilden einen Energiebandpass mit Durchlassenergie $U = 10$ eV und einstellbarer Bandbreite ΔU .

Die Netze G_2 , G_3 , G_4 , G_6 und G_7 liegen zur Erzeugung feldfreien Raums auf Erdpotential. Zusätzlich ist der gesamte Analysator durch doppelte μ – Metall – Abschirmung gegen äussere Magnetfelder geschirmt. Der Akzeptanzkonus der Anordnung beträgt 88° (Öffnungswinkel). Die Durchlassbandbreite ΔU beträgt ≤ 300 meV unter voller Ausnutzung des Akzeptanzkonus und lässt sich bis zu etwa 100 meV bei verringertem Öffnungswinkel begrenzen.

Hinter dem Hochpass erfolgt Elektronenvervielfachung über zweistufige Mikrokanalplatten, danach Beschleunigung der Elektronen auf einen Phosphorschirm, wo sie mittels der erzeugten Photonenimpulse optisch (winkelaufgelöste Messung) oder über den Entladestrom des Schirms elektrisch (winkelintegrierte Messung) nachgewiesen werden.

Der EMDA bildet einen kreisförmigen Messort mit elliptischer Verzerrung unter voller Beibehaltung der Emissionswinkelbeziehungen (Polarwinkel θ und Azimuthalwinkel ϕ , vgl. Abbildung 2.2) ab, wodurch eine eindeutige Zuordnung von Bildort zu Emissionsrichtung möglich ist.

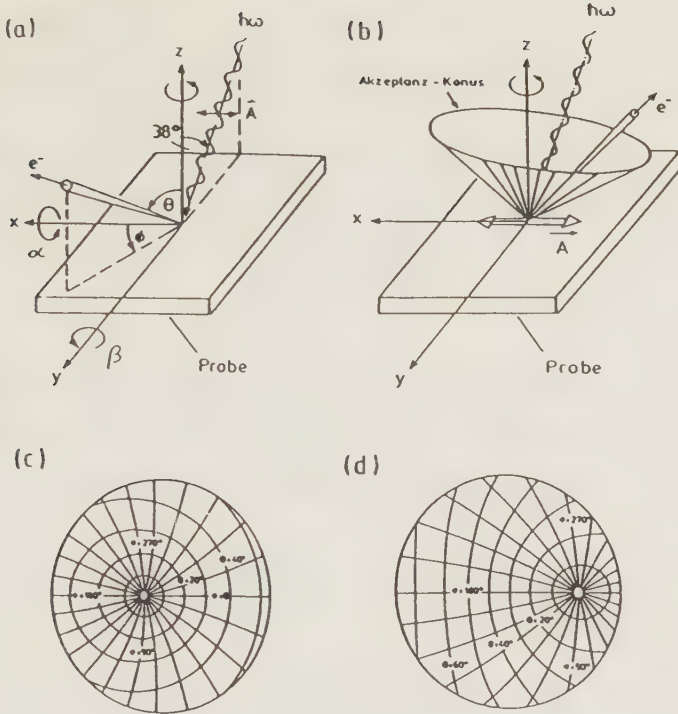
Die Winkelauflösung beträgt $\pm 1.8^\circ$, Polar- und Azimuthalwinkel sind mit einer Genauigkeit von etwa $2 - 3^\circ$ bzw. $3 - 6^\circ$ bestimmbar⁽¹³⁾.

Abbildung 2.2a zeigt die Probengeometrie zur Winkeldefinition für Lichtabsorption und Elektronenemission.

Die Emissionsrichtung ist durch den Polarwinkel θ relativ zur Probennormalen und durch den Azimuthalwinkel ϕ relativ zur Lage der zur Oberfläche parallelen Feldkomponente definiert.

Die Probe ist um die Achse y drehbar. In der Normalstellung ($\beta = 0$) fällt Licht unter einem Winkel von 38° zur Probennormalen z ein, wobei sich unter Verwendung von linear polarisierter Strahlung reine s - Polarisation (Polarisationsvektor parallel zur Oberfläche) ergibt. In verkippter Position ($\beta \neq 0$) fällt das Licht schräg zur Oberfläche ein, es ergibt sich gemischte s - p - Polarisation (Feldkomponenten parallel und senkrecht zur Oberfläche). Die Darstellung des Akzeptanzkonus für s - Polarisation sowie dessen Abbildung auf dem Phosphorschirm für s - und s - p - Polarisation sind in Abbildung 2.2b - d gezeigt.

Der nicht senkrechte Lichteinfall ermöglicht die Aufnahme winkelaufgelöster Photoelektronenspektren in senkrechter Emission. Eine Rotation der Probe um die z - Achse ermöglicht die selektive Einstellung der Probenoberfläche relativ zur Lage der Parallelkomponente des elektromagnetischen Feldes.

Abb. 2.2⁽¹³⁾:

- a) : Probengeometrie in Normalstellung ($\beta = 0$), Winkeldefinition für Lichteinfall, Elektronenemission (θ, ϕ) und Probendrehung
- b) : Darstellung des Winkel - Akzeptanzkonus des Analysators in Probennormalstellung
- c) : Abbildung der Emissionsrichtungen in Probennormalstellung auf dem Phosphorschirm
- d) : Abbildung der Emissionsrichtungen in schräger Probenposition auf dem Phosphorschirm

Die Winkelverteilung der Photoelektronenintensitäten bei gegebener kinetischer Energie (ADP, angular distribution pattern) wird mittels einer hochauflösenden Videokamera aufgenommen. Auf diese Weise erfolgt eine simultane Datenerfassung bei einer über U_1 (Siehe Abbildung 2.1) gegebenen, zu analysierenden Energie E im gesamten Akzeptanzkonus (zweidimensionales Datenfeld ADP).

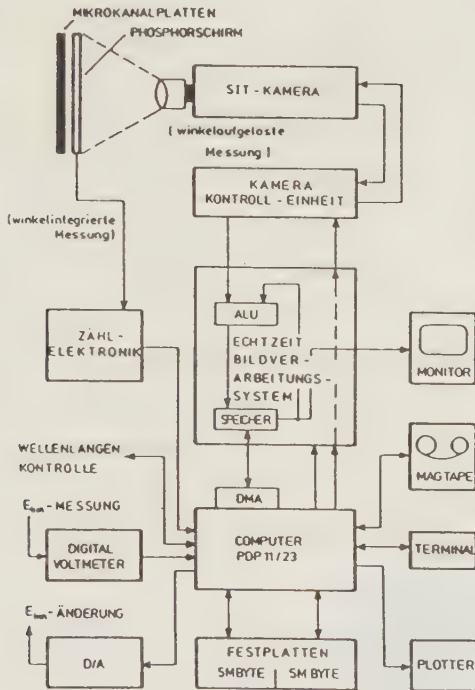
Die Weiterverarbeitung der Daten erfolgt in Echtzeit in einem digitalen Datenverarbeitungssystem, das von R. D. Schnell im Rahmen seiner Promotion aufgebaut wurde⁽¹⁶⁰⁾. Abbildung 2.3 zeigt eine Skizze des Datenverarbeitungssystems.

Im winkelintegrierten Messmodus werden die Entladepulse des Phosphorschirms mit gewöhnlicher Zähl elektronik verarbeitet. Der grosse erfasste Raumwinkel ermöglicht dabei die Messung echter winkelintegrierter Spektren mit hoher Zählrate⁽¹³⁾.

Sämtliche Daten werden auf Magnetplatte gespeichert, als Langzeit-speicher dienen Magnetbänder.

Die in dieser Arbeit besprochenen Messungen erfolgten mittels monochromatisierter Synchrotronstrahlung. Als Monochromator diente der Toroid - Gittermonochromator TGM3⁽¹⁴⁴⁾ am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY). Der Durchlassbereich des Monochromators reicht von 15 bis 130 eV. In vorbereitenden Messungen in München diente als Lichtquelle eine differentiell gepumpte Helium - Gasentladungslampe ($h\nu = 21.22$ eV, He^1 , unpolarisiert). Der dabei auftretende Druckanstieg in der Analysatorkammer ist auf Helium zurückzuführen und ohne Bedeutung für die Reinheit der Probenoberflächen.

Abb. 2.3 :

Komponenten des Datenverarbeitungssystems⁽¹³⁾

2.3 : Betriebsarten des Analysators

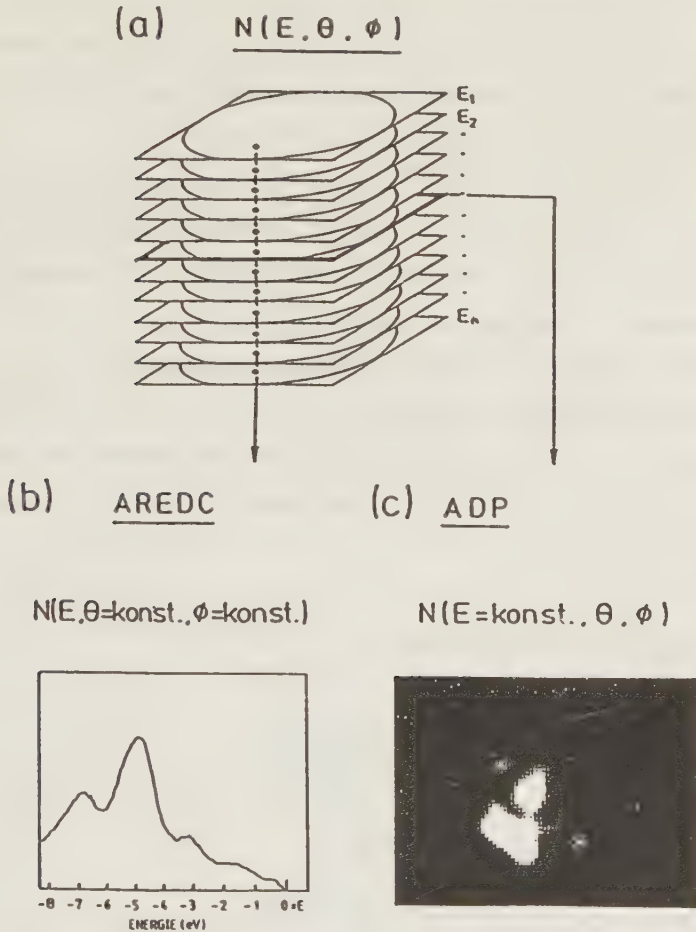
Mit dem beschriebenen Analysator ist Datenerfassung auf vier verschiedene Weisen möglich:

- 1) : Messung der Winkelverteilung $N_E(\theta, \phi)$ bei gegebener Energie E
(ADP, zweidimensionales Datenfeld)
- 2) : Messung von ADP innerhalb eines vorgegebenen Energieintervalls bei vorgegebener Schrittweite (ADP – "Stapelmessung", dreidimensionales Datenfeld $N(E, \theta, \phi)$)
- 3) : Aufnahme einzelner winkelaufgelöster Spektren bei festgehaltener Emissionsrichtung (Nulldimensionale Punktmessung $N(E, \theta = \text{konst.}, \phi = \text{konst.})$, AREDC = angle resolved energy distribution curve)
- 4) : Aufnahme der über den gesamten Akzeptanzkonus einfallenden Photoelektronenintensität innerhalb eines vorgegebenen Energieintervalls bei vorgegebener Schrittweite (EDC, winkelintegrierte Messung $N(E)$)

Die winkelaufgelösten Messmodi sind in Abbildung 2.4 skizziert.

Die einzelnen Messmodi sind über Programme des Datenerfassungssystems abrufbar. Die Weiterverarbeitung der so erhaltenen Rohdaten zur Auswertung wird in den zugeordneten Kapiteln beschrieben.

Abb. 2.4 : Winkelaufgelöste Betriebsarten des Analysators



a) : Dreidimensionales Datenfeld $N(E, \theta, \phi)$ im Energieintervall $E_1 - E_n$
 ("ADP - Stapel") (13)

b) : Winkelaufgelöstes Spektrum bei festgehaltener Emissionsrichtung
 (AREDC)

c) : Winkelverteilung der Photoemission bei gegebener Energie (ADP)

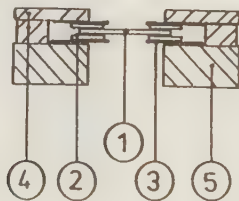
2.4 : Kristallpräparation

Es wurden Si(111) – Einkristalle der Grösse 4x8x0.5 mm verwendet, die aus polierten Wafern der Firma Wacker Chemitronic GmbH, Burghausen, geschnitten wurden.

Die Dotierung betrug etwa 10^{15} cm^{-3} (n - dotiert). Bei diesen geringen Dotierungen sind innerhalb der Austrittstiefe von Photoelektronen mit kinetischen Energien von 5 – 120 eV (vorliegende Messungen) keine Änderungen der Bandverbiegung feststellbar (Siehe Abschn. 4.2).

Nach der Reinigung mit Aceton und destilliertem Wasser wurden die Kristalle direkt ohne weitere chemische Vorbehandlung in die Apparatur eingebracht. Die Kristalle waren auf Tantal – Klemmhalterungen auf Kupferhaltern befestigt, wodurch eine ohmsche Heizung möglich war (Abbildung 2.5).

Abb. 2.5 : Kristallhalterung



Zeichenerklärung : 1 = Si – Kristall
 2 = Si – Klemmplättchen
 3 = Ta – Feder
 4 = Aufnahme (Edelstahl)
 5 = Adapter für Manipulator – Aufnahme

Die Temperaturkontrolle erfolgte mittels optischem Pyrometer.

Hauptverunreinigungen der Oberfläche (OF) waren Kohlenstoff und Sauerstoff. Die Präparation der reinen OF erfolgte über Festkörperperzerstäubung durch Ar^+ -Ionenbeschuss (Beschleunigungsspannung 800 eV), Heizen auf etwa 1100°C und nachfolgendem langsamen Abkühlen durch das $(1\times 1) - (7\times 7)$ - Phasenumwandlungsgebiet bei etwa 870°C ⁽¹²⁴⁾. Zur Charakterisierung der reinen OF dienten LEED $((7\times 7) - \text{Beugungsbild})$ und AES (Nachweisgrenze etwa 0,03 Monolagen).

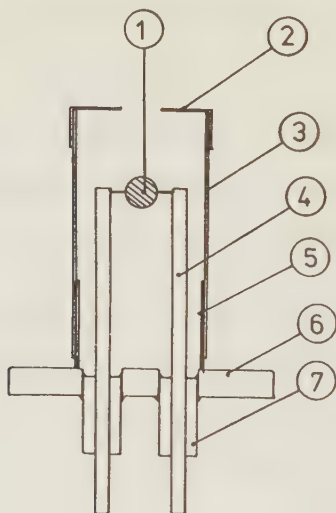
Auf die saubere OF wurde bei Raumtemperatur (RT) Gold aufgedampft. Durch 7 - minütiges Tempern bei etwa 650°C konnte die $\sqrt{3}$ - Überstruktur erhalten werden. Temperversuche bei etwa $550 - 600^\circ\text{C}$ ergaben nur ein sehr diffuses Beugungsbild mit hohem Untergrund.

Als Aufdampfquelle diente eine Au - Perle, die in eine aus Ta - Draht (Durchmesser 0,2 mm) gewickelte Spirale im Hochvakuum ($p \leq 10^{-6}$ Torr) eingeschmolzen wurde. Abbildung 2.6 zeigt eine Skizze der (abschattbaren) Aufdampfquelle.

Während des Aufdampfens stieg der Druck nicht wesentlich (auf $\leq 7\times 10^{-10}$ Torr) an. An der aufgebrachten Schicht liessen sich keine Verunreinigungen nachweisen.

Die Präparationsmethode der untersuchten Bedeckungen ist hervorzuheben, da sie möglicherweise einen Einfluss auf die beobachtete, bedeckungsabhängige OF - Topologie nach dem Tempern hatte. Die entsprechende Menge an Au wurde auf die saubere $\text{Si}(7\times 7) - \text{OF}$ aufgedampft, jede Bedeckung wurde dergestalt neu, und nicht etwa durch Zugabe zu einer bereits vorhandenen Bedeckung, präpariert.

Abb. 2.6 : Au - Aufdampfquelle (Schnittbild)



- Zeichenerklärung :
- 1 = Au - Perle auf Ta - Draht
 - 2 = Blende (Edelstahl), Öffnungs-
durchmesser 10 mm
 - 3 = Quarzrohr
 - 4 = Durchführungen (Edelstahl)
 - 5 = Aufnahme für Quarzrohr
 - 6 = Flansch CF 35
 - 7 = Isolatoren

2.5 : Oberflächencharakterisierung mittels Auger – Elektronen – Spektroskopie und Beugung niederenergetischer Elektronen

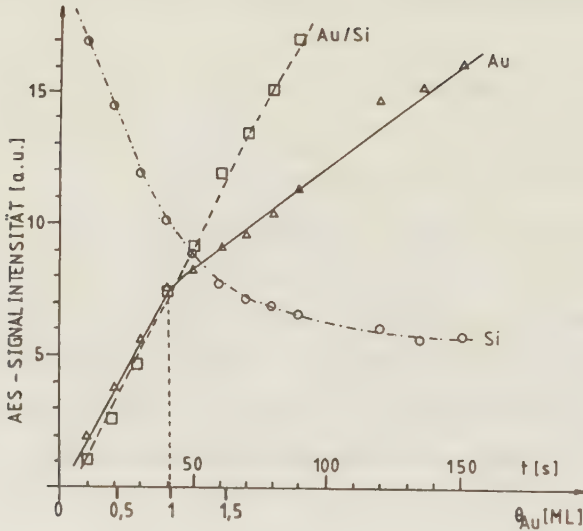
Die Bestimmung der Menge auf der OF abgeschiedenen Goldes erfolgte über die Auswertung von $\text{Au}(\text{N}_{6,7}^{\text{VV}}, 65 \text{ eV})/\text{Si}(\text{L}_{2,3}^{\text{VV}}, 91 \text{ eV})$ – Auger – Linienintensitätsverhältnissen vor dem Tempern.

Zu diesem Zweck wurde die Aufdampftrate (Menge pro Zeiteinheit) bestimmt, wobei der erste Knick in der Au – Intensitätskurve der Bedeckung von einer Monolage (ML) zugeordnet wurde ⁽¹⁵⁷⁾ (Siehe Abbildung 2.7). Messzyklen unter identischen Bedingungen ergaben gute Reproduzierbarkeit, das einer ML zugeordnete Peakverhältnis zeigte Abweichungen von $\leq 10 \%$. Die Eichung wurde anhand der bedeckungsabhängigen LEED – Überstrukturen ^(15,156) überprüft.

In der Literatur werden die Mengenangaben auf die OF – Atomdichte einer unrekonstruierten $\text{Si}(111)$ – Fläche ($7.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) bezogen, AES – Messungen und hieraus analog wie beschrieben abgeleitete Bedeckungsangaben wurden mittels Quarz – Schichtdickenmonitor überprüft ⁽¹⁵⁶⁾. Diese Angaben in Monolagenäquivalenten werden auch im folgenden übernommen, eigene Möglichkeiten zur unabhängigen Schichtdickenbestimmung waren nicht gegeben. Die Angabe einer Monolagenbedeckung in Atomen pro Flächeneinheit wird auf der rekonstruierten $\text{Si}(111)7 \times 7$ – OF aufgrund deren "Defektdichte" als zu ungenau angesehen ^(133,29).

Darüber hinaus ist der einem Monolagenäquivalent zugeordnete Knickpunkt der Au – AES – Aufnahmekurve bei gegebener Messpunktauflösung mit einer Unsicherheit in der Größenordnung von $\pm 0.1 \text{ ML}$ behaftet.

Abb. 2.7 : AES – Aufnahmekurven



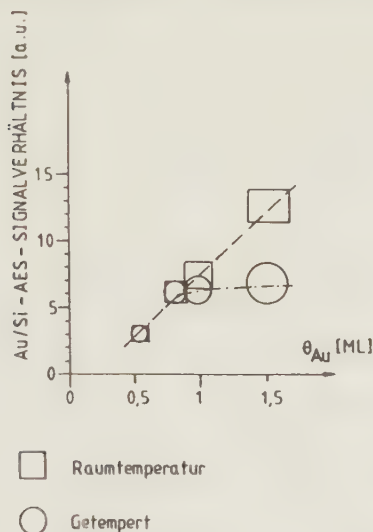
AES – Intensitäten $Au(N_{6,7}VV, 65 \text{ eV})$ und $Si(L_{2,3}VV, 91 \text{ eV})$ und Intensitätsverhältnis Au/Si gegen Au – Abscheidungszeit (t) bzw. Au – Bedeckung (Θ_{Au}) vor dem Tempern.

Diese Unsicherheit liegt der Kennzeichnung der Fehlergrenzen für Bedeckungsangaben in Abbildung 2.8 (Siehe unten) zugrunde.

Lokale Bedeckungsschwankungen sind mit dieser Messmethode nicht erfassbar.

Die Bestimmung der Bedeckungen erfolgte aus den AES – Messungen vor dem Tempern.

Abb. 2.8 : $\text{Au}(\text{N}_{6,7}^{\text{VV}}, 65 \text{ eV})/\text{Si}(\text{L}_{2,3}^{\text{VV}}, 91 \text{ eV})$ – AES – Intensitätsverhältnisse vor und nach dem Tempern



Die gezeigten Fehlergrenzen für Bedeckungen stellen von der Mess- und Auswertemethode herrührende Toleranzen dar, wie im Text erläutert. Die Toleranz der Linienintensitätsverhältnisse ergibt sich aus der im Text erwähnten Reproduzierbarkeit.

Bei 0.5 ML ist nach dem Tempern keine Änderung der AES – Signalverhältnisse zu beobachten, bei 0.8 ML bleibt die Abweichung vom RT – Wert im Bereich der Messgenauigkeit ($< 3\%$), bei 1 ML wird jedoch nach dem Tempern ein geringeres Au/Si – Signalverhältnis erhalten, das einer Bedeckung von etwa 0.8 ML laut Eichkurve entspricht. Dies wird auch bei

1.5 ML beobachtet, wie in Abbildung 2.8 dargestellt.

Au — Desorption tritt erst oberhalb von 800°C auf ⁽⁷⁷⁾. Die Auger — Messungen weisen daher auf Abweichungen von rein zweidimensionalem Schichtwachstum bereits ab etwa 0.8 ML hin. Sowohl Interdiffusion als auch Au — Agglomeratbildung (dreidimensionales Wachstum, Au — Adsorption in der zweiten Lage vor Komplettierung der ersten Adsorptionslage) sind mögliche Mechanismen.

Wie in der Einführung erwähnt, wird in der Literatur Au — Agglomeration und Entmischung zuvor interdiffundierter Spezies beim Tempern oberhalb von etwa 550°C angenommen. Zum Vergleich mit den oben gezeigten AES — Messungen bieten sich Messungen an der $\sqrt{3}$ — OF mittels Raster — Tunnelmikroskop ⁽¹³²⁾ (STM, scanning tunneling microscope) an.

A. Baratoff et. al. ⁽¹³²⁾ beobachteten bei einer ML lokale Ausbildung von Domänen mit 6×6 — Periodizität unter lokaler Überschreitung der Monolagenbedeckung. Der Rand der Domänen zeigte $\sqrt{3}$ — periodische Struktur, die Atomanordnung in der Einheitszelle war strukturell nicht auflösbar. Die 6×6 — Domänenbereiche sind nicht genügend ausgedehnt, um ein zugehöriges Beugungsbild zu erzeugen.

Bei 1.5 ML (kritische Bedeckung der 6×6 — Phase) bleibt das $\sqrt{3}$ — Beugungsbild erhalten ^(135, eig. Beob.). LEED — und AES — Messungen der vorliegenden Arbeit scheinen weder das 6×6 — Modell von A. K Green et. al. ⁽¹³⁰⁾ (komprimierte zweidimensionale Au(111) — Lage) noch die Vorstellung von G. Le Lay et. al. ⁽¹⁵⁶⁾ (durchmischte rekonstruierte Au — Si — Lage eutektischer Zusammensetzung) zu bestätigen, sondern sind eher mit Adsorption von Au in zweiter Lage vereinbar. Oberhalb

einer Monolage könnte sich Au auf der $\sqrt{3}$ - Unterlage, möglicherweise unter lokaler Verdichtung (Verringerung des Intergoldabstandes im Vergleich zur $\sqrt{3}$ - Struktur) in Form von Au - Clustern abscheiden.

Die Cluster bilden eine 6×6 - Periodizität, die $\sqrt{3}$ - Rekonstruktion auf unbedeckten $\sqrt{3}$ - Bereichen bleibt erhalten, die 6×6 - Struktur bildet eine Überstruktur der $\sqrt{3}$ - Struktur. Ein Cluster enthielte etwa 18 Atome pro 6×6 - Elementarzelle. Das Agglomerationsbestreben des Au beim Tempern und die Möglichkeit, dass derartige Cluster als Keime für Au(111) - Kristallite dienen könnten, lassen die Au - Verdichtung in den Clustern vermuten. Auch die Abbildungen der STM - Messungen von A. Baratoff et. al. ⁽¹³²⁾ lassen sich dergestalt deuten.

Eine Tendenz zur dichten Packung mit volumenähnlichen Bindungslängen wird auch bei Au - Clustern auf anderen OF beobachtet.

In STM - Messungen an Au - Clustern auf Graphit(0001) ⁽¹²¹⁾ wurde beobachtet, dass in kleinen, 6 - 7 Atomen zählenden Au - Clustern der mittlere Intergoldabstand etwa $3 \text{ \AA}$ beträgt, die Atomanordnung ähnelt einer (111) - Anordnung (dichte Packung). Auch aus EXAFS - Messungen wurde geschlossen, dass Au - Cluster mit einem Durchmesser von etwa $11 \text{ \AA}$ bereits Volumenstruktur (fcc - Struktur) aufweisen, der Intergoldabstand habe mit $2,81 \text{ \AA}$ nahezu den Volumenwert ($2,88 \text{ \AA}$) ⁽¹¹⁹⁾.

Ein 18 - atomiger zweidimensionaler Au - Cluster dichter Packung mit vergleichbarem Intergoldabstand würde etwa 15% der Fläche einer 6×6 - Einheitszelle bedecken. Überwiegendes Clusterwachstum ab $\Theta_{\text{Au}} = 0.8 \text{ ML}$ würde daher bei einer Bedeckung von 1 ML einen grossen Flächenanteil der $\sqrt{3}$ - Unterlage unbedeckt lassen. In flächenintegrierenden Messungen

(AES, Photoelektronenspektroskopie) überwiegt daher Information von $\sqrt{3}$ - Bereichen deutlich. Zudem weist das Fehlen von 6×6 - Beugungsreflexen darauf hin, dass noch keine grossen geordneten 6×6 - Bereiche vorliegen. Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von A. Baratoff et al. (132).

Informationen über derartige Agglomerate lassen sich aus den vorliegenden Messungen nicht ableiten.

Ergänzend sei ein Resultat dieser Messungen vorweggenommen.

Die Messung der Austrittsenergieänderung (Abschn. 4.2) lässt sich eher mit Adsorption auf $\sqrt{3}$ - Unterlage als durch Ausbildung einer OF eutektischer Zusammensetzung deuten.

Wie in der Einführung erwähnt, soll bei RT eine legierte OF mit einer Zusammensetzung entstehen, die etwa jener des eutektischen Gemisches entspricht (etwa 31 Atom-% Si⁽⁷⁷⁾). Im vorliegenden Experiment wird bei 0.8 ML zwischen RT und $\sqrt{3}$ - Phase ein Anstieg der Austrittsarbeit um 130 meV beobachtet, oberhalb von 1 ML (bis dahin weiterer Anstieg) erfolgt kein Absinken in Richtung auf den RT - Wert, was bei Legierungsbildung oder Umordnung unter Au - Si - Interdiffusion zu erwarten gewesen wäre. Zudem zeigen die Valenzbandmessungen bei 0.8 und 1 ML identische Resultate (vgl. Abschnitt 3.2a).

Allerdings ist einzuschränken, dass eine Rekonstruktion der bei RT ungeordneten OF zu geänderter Austrittsarbeit führen kann.

Im folgenden wird angenommen, dass bei 650° C ab ≥ 0.8 ML Au - Adsorption in zweiter Lage erfolgt.

Bei RT verlaufen die Au — und Si — AES — Intensitäten im Bereich $\Theta_{\text{Au}} = 0 - 1$ ML der kondensierten Au — Menge direkt proportional. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Veröffentlichung von G. Le Lay et al. ⁽¹⁵⁶⁾ und lässt bei RT keine ausgeprägte Interdiffusion unterhalb einer Monolage erkennen.

Das Abweichen der AES — Aufnahmekurven nach dem Tempern von einem für sukzessiven Schichtaufbau erwarteten Verlauf ⁽¹¹⁶⁾ wird von G. Le Lay et. al. ⁽¹⁵⁶⁾ erst ab einer ML (Beginn der 6x6 — Bildung) beobachtet. Eine eindeutige Erklärung für diese Diskrepanz konnte nicht gefunden werden. Möglicherweise bestehen, wie für Si(111)/Ag — $\sqrt{3}$ vermutet ⁽¹²⁰⁾, präparativ bedingte Unterschiede. Zudem sind die erwähnten Unsicherheiten bei der Bestimmung der Bedeckungen in Betracht zu ziehen.

Das Si — $L_{2,3}^{\text{VV}}$ — Signal ist ein empfindlicher Monitor für die lokale Zustandsdichte am Si — Atom ^(PM). Das Ausbleiben der metallische Silizide kennzeichnenden, bandartigen Aufspaltung dieses Signals ^(154,PM) spricht (übereinstimmend mit den Ergebnissen der oben erwähnten Austrittsarbeitsmessungen) dafür, dass in keinem Stadium der Experimente detektierbare Mengen einer metallischen Au — Si — Legierung vorliegen.

LEED — Beobachtungen

Bei den Bedeckungen 0.5, 0.8 und 1 ML wurden Strukturuntersuchungen der $\sqrt{3}$ — OF mittels LEED vorgenommen. Diese werden in Abschn. 5.1 ausführlich besprochen. Da bei der Diskussion der vorliegenden Messergebnisse Verweise auf die aus diesen Untersuchungen gewonnenen Informationen erfolgen, seien die hierfür wichtigen Ergebnisse aufgeführt.

Bei 0.5 ML wird neben der $\sqrt{3}$ — Rekonstruktion eine 8×2 — Struktur mit starker Fehlordnung in Richtung der langen Überperiode beobachtet.

Bei 0.8 und 1 ML werden dagegen Fehlordnungen der $\sqrt{3}$ — Rekonstruktion, vermutlich in Form einer streifenförmigen Domänenanordnung detektiert. Bei keiner der untersuchten Bedeckungen war eine wohlgeordnete Struktur realisiert. Dies mag darin begründet liegen, dass bedingt durch die Präparation mittels Festkörperzerstäubung und Tempern bereits die Ausgangsfläche einen hohen Fehlordnungsgrad aufwies.

Sowohl für 8×2 — als auch für $\sqrt{3}$ — OF scheint die Annahme einer rein durch Adsorbat — Wechselwirkung auf der unrekonstruierten 1×1 — OF entstandenen Überperiode wenig plausibel.

Eine derartige Struktur hätte zu "idealer" Absättigung ("maximum overlap principle" (120)) der halbbesetzten "dangling bond" — Orbitale des Si zu einer 1×1 — Struktur mit "on Top" — Bindungsgeometrie (gerichtete Bindungen mit einbindigem Adatom Au (nl)6s¹ führen sollen. Die Annahme einer adsorbatinduzierten Rekonstruktion der OF erscheint daher gerechtfertigt.

Zusammenfassung der Auger - Messungen

Die AES - Messungen lassen beim Tempern einer bei Raumtemperatur kondensierten Monolage bereits Schwankungen der lokalen Schichtdicke vor Vollendung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Oberfläche erkennen. Dies wird auf beginnende Au - Adsorption in zweiter Lage unter Agglomeration zurückgeführt. Bis zu einer mittleren Bedeckung von etwa 0.8 Monolagen wird keine Abweichung von reinen Schichtwachstum ($\sqrt{3}$ - Wachstum) beobachtet.

Bei Kondensation bei Raumtemperatur wurden keine Hinweise auf merkliche Volumendiffusion bzw. Interdiffusion bis zur Monolagenbedeckung gefunden.

3. Valenzband — Photoelektronenspektroskopie

3.1: Grundlagen

3.1a : Photoemission von Festkörper — Oberflächen

Durch Absorption von Lichtquanten kann ein Elektron (e) von einem besetzten Anfangszustand ($|i\rangle$) in ein energetisch höher gelegenes, zuvor unbesetztes oder nicht voll besetztes Niveau (Endzustand $\langle f|$) angeregt werden. Die oben angewandte Nomenklatur gilt nur im vereinfachten Einteilchenmodell, bei Berücksichtigung der Vielteilcheneffekte beschreiben $|i\rangle$ und $\langle f|$ alle Zustände des Systems.

Um den Festkörper (FK) verlassen zu können, muss das e in ein Niveau oberhalb der Vakuumenergie gelangen, das e befindet sich dort in einem ungebundenen Zustand⁽⁵⁷⁾.

Die Wechselwirkung des Systems mit der elektromagnetischen Strahlung (Vektorpotential $\vec{A}$) wird als geringe Störung betrachtet. Der Übergang erfolge zwischen zwei Eigenfunktionen des Hamilton — Operators H_0 des des ungestörten Systems⁽³⁾ (Störungsrechnung erster Ordnung). Der Hamilton — Operator $H = H_0 + H'$ enthält den Störoperator H' :

$$H' = -\frac{e}{2m_e c} \cdot (\vec{A}\vec{p} + \vec{p}\vec{A}) + \frac{e^2}{2m_e c} \cdot |\vec{A}|^2 \quad (3.1)$$

Der stets kleine diamagnetische Term $|\bar{A}|^2$ wird vernachlässigt ⁽³⁾. Über die Kommutationsbeziehung $[\bar{p}, \bar{A}] = -i\hbar \nabla \bar{A}$ folgt

$$H' = \frac{e}{2m_e c} \cdot (2\bar{A}\bar{p} - i\hbar \nabla \bar{A}) \quad (3.2)$$

Die Wellenlänge von Photonen im Energiebereich 10 – 100 eV beträgt im Vakuum etwa 1000 – 100 Å, ist also gross gegen den Atomdurchmesser, Änderungen des elektrischen Feldes senkrecht zur OF durch Wechselwirkung mit dem Medium werden vernachlässigt ($\nabla \bar{A} = 0$). Damit folgt näherungsweise

$$H' = \frac{e}{m_e c} \cdot \bar{A}\bar{p} \quad (3.3)$$

Die Übergangsrate von einem Zustand $|i\rangle$ der Energie E_i in einen Zustand $\langle f|$ der Energie E_f wird durch Fermis goldene Regel ^(56,57) beschrieben :

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |\langle f|H'|i\rangle|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.4)$$

Der Ausdruck $|\langle f|H'|i\rangle|$ heisst Übergangsmatrixelement.

Die erhaltene "Bindungsenergie" $E_f - E_i$ (sie wird experimentell auf die Fermienergie des Analysators bezogen) stellt die Energiedifferenz zwischen dem ungestörten System in Anfangszustand mit N e und dem gestörten System im Endzustand dar ⁽¹³⁶⁾. Dieses enthält das System mit $N - 1$ e und ein e im Vakuum, Photoemission ist somit eine Ionenspektroskopie und liefert nicht die "tatsächliche" Bindungsenergie (BE) des e ⁽¹³⁾.

Im vereinfachten Einteilchenmodell werden Reaktionen des Systems auf die Störung vernachlässigt. Dies impliziert Unabhängigkeit der Wellenfunktionen der $N - 1$ e und des betrachteten e. Diese Näherung ist zu beachten, wenn im folgenden im Einteilchenbild argumentiert wird.

Der Impuls eines Photons im UV - Bereich ist vernachlässigbar gegen Elektronenimpulse. In einem FK dient das periodische Potential als Impulsquelle, bei der Anregung werden Impulse von der Grösse eines reziproken Gittervektors $\vec{G}$ übertragen ⁽⁵⁷⁾ :

$$\vec{k}_f^{\text{intern}} = \vec{k}_i^{\text{intern}} + \vec{G} \quad (3.5)$$

Energieverluste bei RT erfolgen bevorzugt durch e - e - Streuung, e - Phonon - Streuung ist erst bei hohen Temperaturen merklich beteiligt ⁽⁵⁸⁾.

Dem im Vakuum nachgewiesenen (freien) e kann ein Impuls $\vec{k}$ zugeordnet werden. Die Parallelkomponente beträgt ⁽⁵⁷⁾ :

$$\vec{k}_{||} = \left(\frac{2m_e E_{\text{kin}}}{\hbar^2} \right)^{1/2} \cdot \sin\theta = 0.512 \cdot (E [\text{eV}])^{1/2} \cdot \sin\theta \quad (3.6)$$

Die OF stellt eine Potentialstufe dar. Beim Verlassen des FK bleibt nur der Parallelimpuls modulo eines reziproken Gittervektors $\vec{G}_{||}$ erhalten :

$$\begin{aligned} \vec{k}_{||,f}^{\text{extern}} &= \vec{k}_{||,i}^{\text{extern}} + \vec{G}_{||} \\ \vec{k}_{\perp,f}^{\text{extern}} &= \vec{k}_{\perp,i}^{\text{extern}} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Aus Gleichung (3.6) sind Dispersionen $E(\bar{k}_{||})$ in der zweidimensionalen Oberflächenbrillouinzone (OBZ) zugänglich. Die Bestimmung von $\bar{k}_{1,i}$ erfordert im allgemeinen die Kenntnis der Dispersion des Endzustandsbandes, zur Vereinfachung der Analyse erfolgt Auswertung von Spektren in senkrechter Emission ($\bar{k}_{||} = 0$) in hochsymmetrischen Kristallrichtungen (56).

3.1b : Oberflächenzustände

Bei der Untersuchung von OF unterscheidet man zwischen "echten" OF – Zuständen und OF – Resonanzen.

OF – Zustände fallen nicht mit Bloch – Zuständen des Volumens bei gleichen Werten von BE und $\bar{k}_{||}$ und gleicher Symmetrie zusammen (58) und weisen einen exponentiellen Abfall der Elektronendichte in das Volumen und in das Vakuum auf.

OF – Resonanzen können (in bestimmten $\bar{k}_{||}$ – Bereichen) mit Volumenzuständen überlappen, die Elektronendichtefunktion im Volumen ist nichtverschwindend (137). Im Überlappungsbereich führt dies zu Verbreiterung, Herabsetzung der Intensität in Photoemissionsmessungen und senkrechter Dispersion $E(\bar{k}_{\perp})$ (58). Auf bestimmten hochsymmetrischen Linien oder Punkten kann ein Überlapp symmetrieverboten sein, dort existieren diese Zustände als echte OF – Zustände (138).

3.1c : Symmetrie — Auswahlregeln

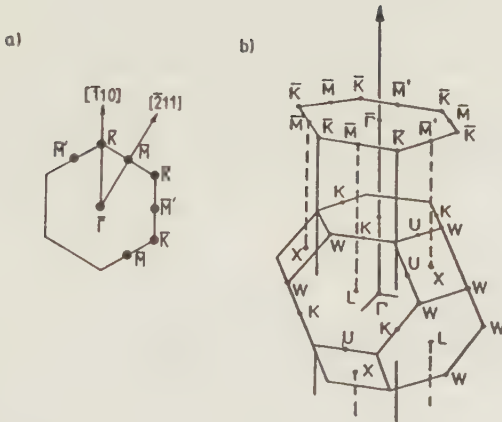
Das linear polarisierte Licht der Synchrotronstrahlung ermöglicht die Bestimmung der Symmetrie der detektierten Anfangszustände bei Anwendung von Symmetrie — Auswahlregeln für optische Übergänge ^(1,2,4).

Das Übergangsmatrixelement M_{fi} muss eine Komponente enthalten, die invariant bei Anwendung der Symmetrioperationen des Kristalls (der beobachteten Richtung) ist ⁽³⁾, sonst ist der Übergang symmetrie-verboden. Bei Detektion eines Photoelektrons in einer Spiegelebene des Kristalls muss der Endzustand gerade Parität (g) bezüglich der Spiegelung an der Ebene aufweisen. Das e wird durch eine ebene Welle beschrieben ^(5,20) (gerade Parität). Für nichtverschwindendes M_{fi} muss das Produkt der Paritäten von Dipoloperator $\bar{A}\bar{p}$ und Anfangszustand $|i\rangle$ ebenfalls gerade Parität aufweisen ⁽⁴⁾. Dies erlaubt die Anregung gerader (ungerader) $|i\rangle$ mit geradem (ungeradem) Dipoloperator.

Eine freitragende (111) — Atomlage hat zwei Sätze von Symmetrieebenen senkrecht zur (111) — Fläche, im folgenden durch die entsprechenden Richtungen als Spiegelebenen $\bar{r}\bar{M}$ und $\bar{r}\bar{K}$ gekennzeichnet, und damit hexagonale Symmetrie (Punktgruppe C_{6V}). Si(111) hat nur den Satz der Spiegelebenen $\bar{r}\bar{M}$ senkrecht zur (111) — Fläche (Siehe Abb. 3.1). Dies trifft auch für das Au — Triplet — Modell. ⁽¹⁵⁾ zu (Siehe Abbildung 5.6, Abschnitt 5.2).

Die trigonale Symmetrie führt dazu, dass erwähnte Auswahlregel nur auf die Richtung $\bar{r}\bar{M}$ angewandt werden darf. Insbesondere gilt dies auch für Adsorbatzustände bei nicht vernachlässigbarer Hybridisierung mit Volumenzuständen des Si.

Abb. 3.1 (13) :



a) : Zweidimensionale (111) — OBZ

$\bar{K}$ und $\bar{K}'$ sind bei Si(111) nichtäquivalent

b) : Projektion der Volumen — BZ des fcc — Gitters auf die (111) — OBZ

Ein in der OF — Normalen z (senkrechte Emission) nachgewiesenes e wird durch einen Endzustand beschrieben, der totalsymmetrisch bezüglich der Symmetrieeoperationen der beobachteten Richtung ist ⁽⁴⁾.

Für ein nichtverschwindendes M_{fi} muss das Produkt der Repräsentationen von Dipoloperator und Anfangszustand ebenfalls die totalsymmetrische Repräsentation ergeben ⁽⁴⁷⁾. Totalsymmetrische Anfangszustände (sog. σ - Symmetrie) können daher nur mit einer Feldkomponente senkrecht zur OF (p - Polarisation) bei schrägem Lichteinfall, nicht totalsymmetrische nur mit einer Feldkomponente parallel zur OF (s - Polarisation) nachgewiesen werden.

3.1d : Winkelverteilungsmuster der Photoemission (ADP)

Eine weitere Informationsquelle ist die Darstellung polar - und azimuthalwinkelabhängiger Photoemissions - Intensitäten bei konstanter kinetischer Energie (angular distribution picture, ADP).

Von besonderem Interesse ist die Frage, inwieweit sich aus dem ADP Rückschlüsse auf elektronische und geometrische Eigenschaften einer OF ziehen lassen.

Modellrechnungen gehen von einem "Ein - Schritt - Modell" ⁽³²⁾ aus.

In einem ersten Modell von I. W. Gadzuk ⁽³³⁾ werden die Endzustände als ebene Wellen $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ beschrieben. Der differentielle Wirkungsquerschnitt als Funktion des Raumwinkels $\hat{\Omega}$ vereinfacht sich zu

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim (\vec{A}\vec{p})^2 \cdot |\langle \Psi_i(\vec{p}) \rangle|^2 \quad (3.8)$$

wobei $\Psi_i(\vec{p})$ die Fouriertransformierte des Anfangszustandes $\Psi_i(\vec{R})$ darstellt. Da die winkelabhängigen Anteile im Orts- und Impulsraum identisch sind ⁽⁸⁰⁾, spiegelt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, abgesehen von $(\bar{A}p)^2$, die Symmetrie der räumlichen Ladungsdichteverteilung $|\langle \Psi_i(\theta, \phi) \rangle|^2$ wieder.

Eine Vereinfachung gelingt, wenn der $\bar{A}p$ - Faktor konstant gehalten wird ⁽³⁴⁾, Messung bei konstantem Winkel θ , zur Erfassung des Azimutalwinkelbereiches Probe drehen, $\bar{A}$ und Detektor fest).

Der etwas weitergehende Ansatz von A.Liebsch berücksichtigt Vielfachstreuung der primär angeregten e - Welle an Nachbaratomen der Umgebung ^(36,37). Die Interferenz von primär- und gestreuten Wellen bestimme die Winkelverteilung. Aufgrund von Abhängigkeiten der Interferenzen von der Wellenlänge erwiesen sich die ADPs als energieabhängig ⁽³⁹⁾.

Eine Erweiterung des Modells auf Endzustandseinflüsse nahm I. W. Gadzuk ⁽⁴⁰⁾ durch Annahme atomarer Endzustände unter Berücksichtigung der Drehimpuls - Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge ⁽⁴¹⁾ für Emission aus nichtwechselwirkenden Edelmetallatomen auf Isolator - OF vor. Von Bedeutung erwies sich die kinetische Energie, da aufgrund der Zentrifugalbarriere ⁽³¹⁾ die intensiven $d \rightarrow f$ - Übergänge erst oberhalb von 10 - 20 eV einsetzen, während darunter $d \rightarrow p$ - Übergänge dominieren.

J. W.Davenport ⁽³²⁾ berechnete die Winkelverteilung der Emission aus Valenzorbitalen nichtwechselwirkender, vom Substrat ausgerichteter N_2 - und CO - Moleküle unter Berücksichtigung der Polarisation. Das einfache Modell von Gadzuk konnte beobachtete Emissionen nicht erklären, wo aufgrund des $\bar{A}p$ - Faktors keine Emission auftreten sollte.

Die zweidimensionale Periodizität von Einkristall — OF führt zu weiteren Winkelabhängigkeiten. Bei Vorliegen von Spiegelebenen werden die erwähnten Symmetrieregeln wirksam ^(2,51). Da Polar — und Azimutwinkel mit $\bar{k}_{||}$ in der OBZ verbunden sind, emittieren Bänder nur in den Bereichen, in denen die Zustandsdichte $N(E)$ nichtverschwindend ist ^(38,48,49,50).

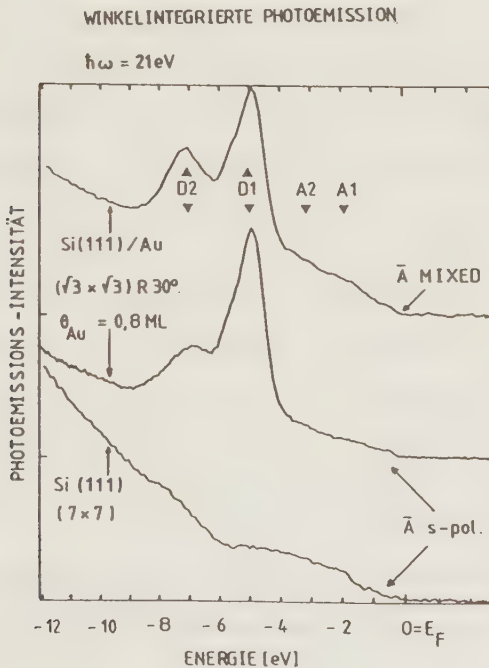
Im folgenden werden Photoemissionsmessungen im Valenzbandbereich vorgestellt und diskutiert. Sofern nicht ausdrücklich erwähnt, beträgt die Anregungsenergie $\hbar\omega = 21$ eV. Bedeckungsangaben erfolgen in ML, wie vor dem Tempern gemessen. Energien werden auf die Fermienergie (E_f) bezogen.

3.2 : Winkelintegrierte Valenzbandmessungen

3.2a : $\text{Si}(111)/\text{Au}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ – Valenzband

Abb. 3.2 zeigt winkelintegrierte Spektren der sauberen $\text{Si}(111)7\times7$ -OF sowie einer mit 0.8 ML Au bedeckten $\text{Si}(111)/\text{Au}-\sqrt{3}$ -OF.

Abb. 3.2 :



Winkelintegrierte Valenzbandspektren von $\text{Si}(111)7\times7$ und $\text{Si}(111)/\text{Au}-\sqrt{3}$, $\theta_{\text{Au}} = 0.8 \text{ ML}$. Polarisation des Lichts jeweils angegeben. Im Text beschriebene Anregungen gekennzeichnet.

Im Spektrum der reinen OF erkennt man die für die 7×7 - Rekonstruktion charakteristischen Anregungen : OF - Zustände ⁽⁷⁾ bei etwa -0.8 eV (σ - p_z - Symmetrie, "dangling bonds" ⁽¹¹⁾) und etwa -1,8 eV (π - p_{xy} - Symmetrie, "backbonds" von äusseren Si - Atomen zur zweiten Atomlage), zwischen -3 und -5 eV OF - und Volumenzustände, bei -7 eV sp - Hybrid - Zustände ^(7,24) sowie den "metallischen" OF - Zustand ⁽¹²³⁾ an E_F .

Im Spektrum der $\sqrt{3}$ - Überstruktur sind diese Anregungen nicht mehr zu detektieren und durch neue Anregungen ersetzt. Die Signale sind stets sehr breit (Halbwertsbreiten $\geq 1,5$ eV) und unscharf strukturiert. Man erkennt geringe Zustandsdichte an E_F , die Au - 5d - Zustände ⁽⁶⁾ bei -5 eV (D1) und -7 eV (D2) sowie zwei schwache Anregungen, A1 und A2, bei -2 bzw. -3 eV. Letztere sind bei ungeordneter Adsorption nicht zu detektieren ^(6, eig. Mess.). Dies könnte spektroskopische Evidenz für die Bildung spezifischer, einheitlicher Wechselwirkungen in der geordneten Adsorptionsphase im Gegensatz zur ungeordneten bei Raumtemperatur darstellen. Wie in der Einführung erwähnt, postulieren O. Bisi et. al. ⁽¹²⁾ im BE - Bereich von A1 Au - Si - sp - Zustandsdichte, eine Charakterisierung von A2 soll noch diskutiert werden.

A1, A2 und D2 sind bei Anregung mit s - p - polarisiertem Licht ($\bar{A}_{\text{MIXED}}$) relativ zu D1 (Spektrennormierung, siehe unten) intensiver. Die Zustandsdichte an E_F tritt schwächer zutage als bei RT ^(6, eig. Mess.), was mit einem "eher halbleiterähnlichen" Charakter der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Rekonstruktion ⁽⁶⁾ gedeutet wird.

Die nichtverschwindende Zustandsdichte an der Fermikante lässt jedoch einen metallischen Charakter der OF vermuten.

Die BE der d - Band - Maxima liegt in der $\sqrt{3}$ - Phase um etwa 300 meV niedriger als bei RT (6, eig. Mess.), hat aber noch nicht den um nochmals etwa 1,5 eV niedrigeren Wert von Au(111) ^(A3) erreicht.

Die Aufspaltung der d - Band - Maxima (D1, D2) beträgt etwa 2,3 eV. Dieser Wert weist im Vergleich der bei $\hbar\omega = 21.22$ eV gemessenen Aufspaltungen von atomarem Au (1.4 eV, reine Spin - Bahn - Aufspaltung, ⁽²⁵⁾) und polykristallinem Au (etwa 2.4 eV, kombinierte Spin - Bahn - und Kristallfeldaufspaltung ^(25,30)) auf starke Intergold - Wechselwirkung hin ⁽⁶⁾. Diese D1 - D2 - Aufspaltung erwies sich in den vorliegenden Messungen als bedeckungsunabhängig.

Bedeckungsunabhängige, die Adsorbatwechselwirkung widerspiegelnde Anregungen stellen ein mögliches Indiz für Inselwachstum dar.

Der für Au(111) typische, scharfe OF - Zustand bei -0.5 eV (FWHM etwa 300 meV ⁽⁸⁾) lässt sich in den Spektren weder vor noch nach dem Tempern nachweisen. Die für kristallines Au bei Anregung mit $\hbar\omega = 21$ eV detektierbare, intensive, um etwa 1 eV zu niedrigeren BE verschobene Schulter von D1 ^(26,27) lässt sich nicht beobachten, ebenso weicht das Intensitätsverhältnis D1/D2 von jenem bei kristallinem Au (etwa 1/1, $\hbar\omega = 21.2$ eV, Linienmaxima, ^(24,25)) ab. Letztere, für kristallines Au spezifischen Linienformen treten bei Clustergrößen von oberhalb 300 Atomen zutage ^(25,26,27).

Der Photoemissionsprozess ist zwar ein lokaler Vorgang ⁽⁴⁵⁾, doch die Messung erfasst e, die auf einer Fläche vom Durchmesser von 2 mm ⁽²¹⁾ (etwa $2 \cdot 10^{13}$ Atome bei Si(111)) ausgelöst werden. Die Messung ist daher als flächenintegrierender Vorgang zu betrachten und ergibt lineare

Superposition der Einzelsignale. Bei der Diskussion der Messergebnisse ist zu beachten, dass spezifische Eigenschaften flächenmässig sehr geringer Anteile nicht detektierbar sind (77).

Bei 0.8 ML dürfte nach den AES - Messungen der grösste Flächenanteil reiner $\sqrt{3}$ - Bereiche vorliegen. Die besprochenen Eigenschaften der Au - 5d - Linien im Vergleich zu den auf der $\sqrt{3}$ - OF gemessenen ermöglichen daher den Schluss, dass die bei der durchschnittlichen Bedeckung von 1 ML in zweiter Lage adsorbierten Au - Atome nicht flache Au - Kristallite von ≥ 300 Atomen mit einem Flächenanteil von etwa 20 % der gesamten OF gebildet haben. Dies hätte zu einer erkennbaren Signaländerung führen müssen und die Bezugnahme auf die von A. Baratoff et al (132) veröffentlichten STM - Abbildungen bei der Interpretation der Auger - Ergebnisse bei $\Theta_{\text{Au}} = 1$ ML nach dem Tempern verboten.

Ebenso hätten bei $\Theta_{\text{Au}} = 0.5$ ML deutlich mehr als 20 % der Bedeckung "atomar" verteiltes Au, etwa auf 8×2 - Bereichen, detektiert werden sollen. Der geringere D1 - D2 - BE - Abstand hätte eine Verringerung der Einbuchtung zwischen den d - Maxima bei 0.5 ML bewirken sollen. Entsprechende Mengen sollten diese Grössenordnung daher nicht überschreiten, oder die lokalen Intergold - Wechselwirkungen auf 8×2 - Bereichen sind dergestalt, dass sich innerhalb der experimentellen Auflösung keine von jenen der $\sqrt{3}$ - Bereiche abweichenden d - Signale ergeben.

Auch Fehlordnungen (verbreitertes d - Signal) können zur Maskierung spezifischer, nur wenig verschiedener Signale führen.

8x2 – und $\sqrt{3}$ – OF waren nicht getrennt zu beobachten. Die Messergebnisse lassen keine Aussagen über die Bedeckung von 8x2 – Bereichen oder deren relativen Flächenanteil bei $\Theta_{Au} = 0.5$ ML zu. Wie in Abschnitt 5.1 erläutert, könnte jedoch ein Zusammenhang zwischen der beobachteten 8x2 – und einer fehlgeordneten 5x1 – Überperiode bestehen. Die "kritische Bedeckung" der 8x2 – Bereiche liesse sich damit zumindest auf < 1 ML abschätzen. Auch die Bildung der $\sqrt{3}$ – Überstruktur bei steigender Bedeckung spricht für geringere Bedeckung auf 8x2 – als auf $\sqrt{3}$ – Bereichen.

Die in den Anregungen D1 und D2 enthaltenen Au – 5d – Bänder (bei einer Elektronenkonfiguration $(nl)5d^{10}6s^1$ und bei Annahme eines sp – Charakters von A1 und A2, siehe Abschnitt 3.2b, insgesamt 15) liegen energetisch zu nahe beieinander, als dass sie in Form getrennter Linien erkennbar würden.

Im BE – Bereich unterhalb von D2 sind keine Strukturen mehr zu detektieren ("Streuberg").

D1 stellt in allen Spektren die intensivste Anregung dar. Die Darstellung der Valenzbandspektren erfolgt unter Intensitätsskalierung auf D1. Eine Intensitätszuordnung zur Au – Bedeckung konnte nicht erfolgen, da die Aufnahmebedingungen den Photonenraten angepasst werden mussten und kein unabhängiger Intensitätsnormal zur Verfügung stand. Die Anpassung verschiedener Spektren zu Spektrenvergleichen (z.B. Abschnitt 3.3a) muss über das Maximum der Streuintensität erfolgen.

Die winkelintegrierten Valenzbandspektren lassen im Rahmen der experimentellen Auflösung keine Bedeckungsabhängigkeiten zwischen 0.5 und 1 ML erkennen. Die Valenzbandmessungen sollten daher im wesentlichen Eigenschaften der $\sqrt{3}$ - Phase widerspiegeln.

Das Fehlen einer spezifischen Anregung für 8×2 - Bereiche (etwa analog einer für eine bestimmte Rekonstruktion charakteristischen Anregung wie etwa A2) könnte einen Hinweis darauf geben, dass diese Bereiche der OF in ihrer elektronischen Struktur, insbesondere den lokalen Wechselwirkungen, nicht deutlich von jenen der $\sqrt{3}$ - Bereichen abweichen. Ein weiterer möglicher Grund ist die in diesen Bereichen vorliegende starke Fehlordnung, die ein Signal unterdrücken kann (Verbreiterung durch spektrale Verteilung eines Ensembles von Zuständen, die aufgrund durch Fehlordnungen schwankender lokaler Wechselwirkungen etwas unterschiedliche BE aufweisen). Zudem ist der mit steigender Photonenenergie sinkende Wirkungsquerschnitt von sp - Zuständen ⁽¹⁵⁵⁾ zu bedenken. Eine gezielte Beobachtung derartiger Zustände sollte bei $\hbar\omega \leq 10$ eV erfolgen ⁽¹⁵⁵⁾, was ausserhalb des Durchlassbereiches des Monochromators TGM3 liegt.

Die Zahl der beobachteten Anregungen könnte einen weiteren Hinweis geben.

Im folgenden sei hierzu das in der Einführung erwähnte Au - Si - Bindungsschema angenommen. Das Triplet - Modell ⁽¹⁵⁾ (Siehe Abb. 5.6 Abschnitt 5.2) ergibt 8 Valenzelektronen pro Einheitszelle (3 : Au 6s, 2 : Si, erste Lage, "dangling bond" - Orbitale, 3: Si, zweite Lage, aufgrund des Fehlens eines Si - Atoms in der ersten Lage ungesättigte backbonds, vgl. Abschnitt 5.2). Dies hätte 4 voll besetzte Au - Si -

Valenzbänder erwarten lassen. Aufgrund der begrenzten Auflösung (mögliche Linienmultiplizität in A1 oder A2), der geringen Intensitäten (von D2 verdeckter möglicher Zustand höherer BE ⁽¹²⁾) und Unsicherheiten bei der Charakterisierung von A2 (Siehe Abschnitt 3.2b) ermöglichen die vorliegenden Messungen hierzu keine Aussage.

An dieser Stelle sei ein Vergleich zum System Si(111)/Ag — $\sqrt{3}$ gezogen. Die für Si(111) (7x7) typischen OF — Zustände bei -0.8 und -1.8 eV sind ebenfalls nicht mehr erkennbar. Um -1.2 eV (eventuell Dublett ⁽²⁹⁾) und -2.5 eV erscheinen Ag — induzierte Zustände ^(28,29), der Schwerpunkt der Ag — 4d — Zustände weist um 0.8 eV höhere BE als in elementarem Ag auf ⁽²⁸⁾, der BE — Abstand der d — Maxima ist um 0.5 eV ⁽²⁹⁾ geringer. Der OF wird ebenfalls halbleiterähnlicher Charakter zugeschrieben.

Die Intensität der Anregung bei -1.2 eV ist der Ag — Menge proportional ⁽¹²⁵⁾, es soll sich um einen bindenden Zustand (lokalisierte Ag — Si — Bindungen) handeln.

Ein von verschiedenen Autoren ^(7,10,11,28,134) vorgeschlagenes Modell enthält zwischen erster und zweiter Si — Lage gebundenes Ag ("buried layer" — Modell, siehe Abschnitt 5.2). Als Indiz hierfür wird die Beobachtung angesehen, dass ein Si — Zustand bei -3.4 eV ⁽²⁴⁾ auch in der $\sqrt{3}$ — Struktur vorhanden ist ⁽⁷⁾.

Die Anregung A2 bei Si(111)/Au — $\sqrt{3}$ lässt sich, wie Dispersionsvergleiche (Siehe Abschnitt 3.3b) und Symmetrie — Untersuchungen (Siehe Abschnitt 3.3a) zeigen, nicht der Si — Anregung zuordnen. Sollte der Zusammenhang zwischen Struktur und Detektion des erwähnten Si — Zustands

zwingend sein, erscheint ein vergleichbares "buried layer" – Modell für Si(111)/Au – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ wenig plausibel.

Die bedeckungsunabhängigen, breit strukturierten Valenzbandergebnisse trotz bedeckungsabhängiger OF – Topologien sind möglicherweise auf uneinheitliche OF mit hohem Fehlorderungsgrad bei allem Bedeckungen zurückzuführen.

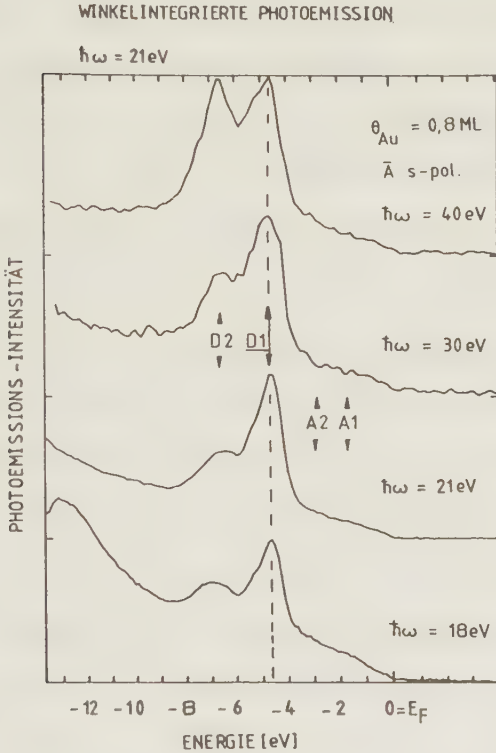
3.2b : Abhängigkeiten der Valenzbandsignale von der Photonenenergie

Winkelintegrierte Messungen bei unterschiedlichen Photonenenergien und daher unterschiedlichen kinetischen Elektronenenergien für die Anregung eines Zustandes gehören bei Volumenzuständen und OF – Resonanzen zu verschiedenen Wertescharen von $\bar{k}_\perp$, im Gegensatz zu OF – Zuständen, die keine Dispersion bezüglich $\bar{k}_\perp$ zeigen.

Es wurden Messungen bei Photonenenergien von 18, 21, 30 und 40 eV vorgenommen. Diese sind in Abb. 3.3 gezeigt. Aufgrund der energieabhängigen Intensität des Monochromators sind die Spektren insbesondere bei $h\nu = 40$ eV mit höherem Untergrund behaftet.

Die Spektren zeigen mit steigender Photonenenergie, insbesondere im Vergleich zum Spektrum bei $h\nu = 18$ eV, zunehmende relative Intensität der Au – 5d – Signale. Relativ zu A1 ist dieses Verhalten zu erwarten (155), sofern diese Anregung einen Au – Si – sp – Zustand (12) repräsentiert. Das $h\nu$ – abhängige Intensitätsverhalten von A2 relativ zu D1 entspricht ebenfalls dem eines sp – Zustandes relativ zu einem d – Zustand (155).

Abb 3.3: Winkelintegrierte Valenzbandmessungen, $\Theta_{\text{Au}} = 0.8 \text{ ML}$,
 s – Polarisation, Photonenenergien wie angegeben



Laut den Berechnungen von O. Bisi et. al. für Au_3Si ⁽¹²⁾ befindet sich im fraglichen BE – Bereich Au – 5d – Zustandsdichte und nur wenig Si – und Au – s – p – Zustandsdichte. Anhand von Messungen im Au – 5d – Cooper – Minimum an einer ungeordneten Si – Au – OF fanden die Autoren

sp — Zustandsdichte nur um -2 eV. Allerdings muss die elektronische Struktur von Au_3Si nicht mit jener der $\sqrt{3}$ — OF übereinstimmen, zudem stellt A2 eine für die $\sqrt{3}$ — Rekonstruktion spezifische Anregung dar.

Möglicherweise führen spezifische und einheitliche Wechselwirkungen der $\sqrt{3}$ — Phase zu einem Au — Si — sp — Hybridzustand A2. Auch ein $\text{Au} - d_{z^2}$ — Zustand (σ — Symmetrie, vgl. Abschnitt 3.3a) ist bei Vorliegen eines der experimentellen Evidenz entsprechenden Matrix-elementeffektes denkbar.

Vergleichende Messungen an der $\sqrt{3}$ — OF im Au — 5d — Cooper — Minimum könnten die Einstufung des Orbitalcharakters von A2 erleichtern. Diese ($\hbar\omega \approx 160 \text{ eV}$ ⁽¹²⁾) sind am Monochromator TGM3 aufgrund dessen auf 130 eV beschränkten Durchlassbereichs nicht möglich. Aussagen über den "Bindungscharakter" sollten Berechnungen der elektronischen Struktur der $\sqrt{3}$ — Phase erbringen. Der Vergleich mit $\text{Si}(111)/\text{Ag} - \sqrt{3}$ trägt nicht zur Klärung bei. Zwar zeigt die Anregung bei -3,4 eV keinen Cooper — Minimum — Effekt ⁽³⁵⁾, doch wird sie von anderen Autoren als Si — Zustand charakterisiert ⁽⁷⁾. Auch der Vergleich mit $\text{Ge}(111)/\text{Au} - \sqrt{3}$ bleibt unfruchtbar. In diesem System soll die elektronische Struktur jener von Systemen Si/Übergangsmetall mit unvollständig besetztem d — Niveau ähneln ^(77,142) (bevorzugte Au — d — Ge — sp — Wechselwirkung).

Aus den Spektren kann über eine etwaige $\hbar\omega$ — abhängige BE — Verschiebung von A1 und A2 nicht entschieden werden.

Die Au - d - Zustände zeigen das bekannte ⁽¹⁵⁵⁾ $\hbar\omega$ - abhängige Verhalten der relativen D1/D2 - Intensität. D1 scheint im Rahmen der Auflösung keine $\hbar\omega$ - Abhängigkeit der BE des Linienmaximums (siehe Abschnitt 3.3b) aufzuweisen. Dies lässt vermuten, dass D1 eine reine OF - Anregung darstellt. Es ist bekannt, dass d - Zustände von Übergangsmetallatomen auf Oberflächen in erster Näherung durch atomare, im wesentlichen auf OF - Atome beschränkte Wellenfunktionen beschrieben werden können ⁽⁵⁸⁾.

Es sind jedoch zwei Einschränkungen zu beachten.

Winkelintegrierte Messungen erfassen einen grossen $\bar{k}_{\parallel}$ - Bereich. Dies führt zu einer Verbreiterung des Signals. Messungen in senkrechter Emission ($\bar{k}_{\parallel} = \text{konst.} = 0$, genau ein $\bar{k}_{\perp}$) sind bei dem verwendeten Analysator nur über vollständige Stapelmessungen zugänglich.

Es könnte ein Zustand aus dem d - Band - Ensemble mit Si - Volumenzuständen überlappen, die resultierende $E(\bar{k}_{\perp})$ - Abhängigkeit könnte aufgrund von zu geringen Intensitäten nicht mehr auflösbar sein.

Dies ist allerdings nur zu erwarten, wenn die erwähnte Theorie von O. Bisi et. al. ⁽¹²⁾ die Au - Si - Wechselwirkung unzureichend beschreibt.

Auch die Fehlordnungen der OF könnten einen Beitrag in Form spektraler Verbreiterung liefern.

Die Analyse der Anregung D2 wird erschwert durch die erwähnte deutliche $\hbar\omega$ - Abhängigkeit. Eine Klassifizierung von D2 bezüglich der Einstufung als OF - Resonanz oder OF - Zustand soll mit Hilfe der ADP (Abschnitt 3.3c) erfolgen.

3.3 : Winkelaufgelöste Valenzbandmessungen--

Im folgenden werden winkelaufgelöste Valenzbandmessungen besprochen.

Es sei daran erinnert, dass die Valenzbandsignale im wesentlichen Eigenschaften der $\sqrt{3}$ - OF widerspiegeln.

Etwaige Bedeckungsabhängigkeiten treten nicht zutage.

3.3a : Symmetrie -- Untersuchungen

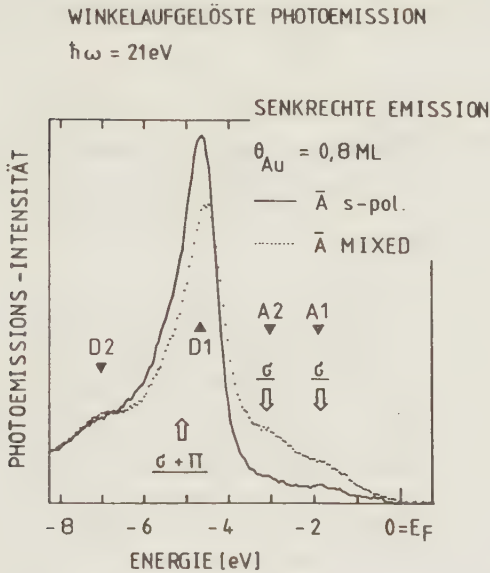
Unter Anwendung der besprochenen Symmetrierauswahlregeln sollen die Symmetrieeigenschaften der Au - induzierten Valenzbandzustände untersucht werden.

Abb. 3.4 zeigt den Vergleich von Spektren in senkrechter Emission bei Anregung mit s - und s - p - polarisiertem Licht.

Man erkennt, dass die Intensität der Zustände A1 und A2 bei gemischter Polarisation deutlich höher ist. Beiden Zuständen kann daher σ - Symmetrie zugeordnet werden. Die bei s - Polarisation nichtverschwindende Emission aus σ - Zuständen könnte auf die unvollständige Polarisation des Lichts ^(B,21) zurückzuführen sein.

Das polarisationsabhängige Intensitätsverhalten von A1 schliesst aus, dass es sich um einen etwaigen BE - verschobenen "backbond" - Zustand (erste zu zweite Lage Si) von Si(111) handelt, da dieser π - Charakter aufweist ⁽²⁴⁾.

Abb. 3.4: Senkrechte Emission, Anregung mit gemischt polarisiertem ($\bar{A}_{\text{MIXED}}$) und s - polarisiertem Licht. Symmetriecharakter (σ, π) gekennzeichnet



Der im System Si(111)/Ag - $\sqrt{3}$ energetisch benachbarte Zustand bei -1,2 eV weist ebenfalls σ - Symmetrie ⁽²⁸⁾ auf. Die Autoren ordnen ihm Ag(5s) - Si(3p_z) - Charakter zu.

Eine entsprechende Charakterisierung könnte auch für die Anregung A1 zutreffen. Dies würde der Theorie der Au - Si - Wechselwirkung ⁽¹²⁾ entsprechen. Einen sp - Charakter von A1 liess auch das $\hbar\omega$ - abhängige Verhalten vermuten.

Die d - Zustände enthalten Anregungen von σ - und π - Symmetrie. Bei Anregung mit s - polarisiertem Licht ist D_1 intensiver, zu höheren BE verbreitert, das Maximum liegt bei um etwa 200 meV höherer BE. Die bei gemischter Polarisation erkennbare Verbreiterung von D_1 auf Seiten niedrigerer BE könnte zum Teil auch auf Streuelekttronen aus A_1 und A_2 zurückzuführen sein.

Da bei s - Polarisation D_2 im Falle polarisationsunabhängigen Wirkungsquerschnittes auf einem höheren D_1 - Streuberg scheinbar intensiver wirken müsste, könnte D_2 der Abb. 3.4 nach stärker mit s - p - polarisiertem Licht anregbar sein.

Anhand des Symmetrieverhaltens der Valenzbandzustände bezüglich Spiegelung an Symmetrieebenen soll die Symmetrie der $\sqrt{3}$ - OF untersucht werden. In einer Spiegelebene lassen sich gerade (π^+) und ungerade (π^-) π - Zustände durch geeignete Wahl der Lage des Polarisationsvektors relativ zur Spiegelebene unterscheiden. Ein σ - Zustand ist bezüglich einer zur OF senkrechten Spiegelebene gerade ⁽³⁾. Im folgenden sollen die Bezeichnungen gerade (ungerade) Emissionsrichtung die Lage des zur OF parallelen Polarisationsvektors $\vec{A}$ parallel (senkrecht) zu einer Spiegelebene einer zweidimensionalen hexagonalen (111) - Atomanordnung (abgekürzt durch die Richtungen $\vec{rM}$ und $\vec{rK}$, vgl. Abb. 3.5) anzeigen.

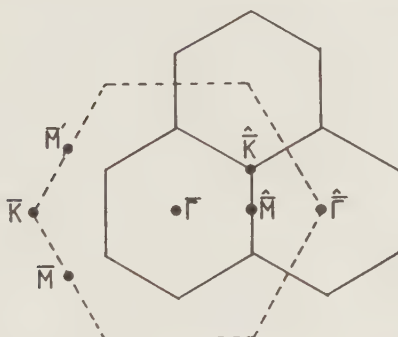
Die Untersuchungen sind in den Abb. 3.6 (A_1) und 3.7 (D_1) gezeigt.

Die Lage der OBZ relativ zum Polarisationsvektor (Pfeil), der unter suchte Punkt ($\vec{k}_{||}$) auf der hochsymmetrischen Richtung sowie die Lage des Polarisationsvektors zu dieser Richtung (Index +, -) ist eingeblendet.

Unterschiedliche Probenorientierungen wurden durch Drehen der Probe um 30° um die OF – Normale realisiert. Messkurven gleicher Lage der OBZ relativ zu $\bar{A}$ entstammen einem Messblock (Stapel).

Die Messungen erfolgten an den hochsymmetrischen Punkten $\bar{r}$ sowie $\hat{\bar{M}}$ und $\hat{\bar{K}}$ der $\sqrt{3}$ – OBZ. Abb. 3.5 zeigt die Lage der $\sqrt{3}$ – OBZ relativ zur 1×1 – OBZ.

Abb. 3.5 : 1×1 – und $\sqrt{3}$ – Oberflächenbrillouinzonen



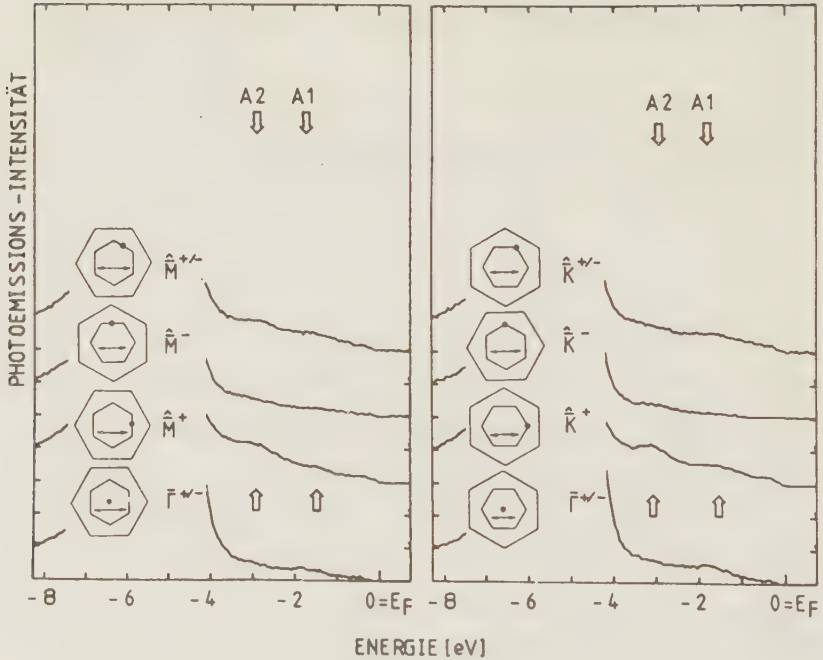
Spezielle Punkte der $\sqrt{3}$ – OBZ sind durch einen Apostroph gekennzeichnet. Die Punkte $\bar{K}$ entsprechen $\bar{r}$ – Punkten der zweiten $\sqrt{3}$ – OBZ. $\bar{M}$ und $\bar{M}'$ sind bei Si(111) nichtäquivalent.

In den Konfigurationen $\hat{\bar{M}}^+$ und $\hat{\bar{K}}^+$ lassen sich die Anregungen A1 und A2 deutlich erkennen, nicht jedoch bei $\hat{\bar{M}}^-$ und $\hat{\bar{K}}^-$. Die Herkunft von "Rest-emissionen" wurde bereits erläutert.

Sowohl A1 als auch A2 lassen sich daher in beiden hochsymmetrischen Richtungen nur in gerader Emissionsgeometrie nachweisen.

Abb. 3.6:

WINKELAUFGELÖSTE PHOTOEMISSION

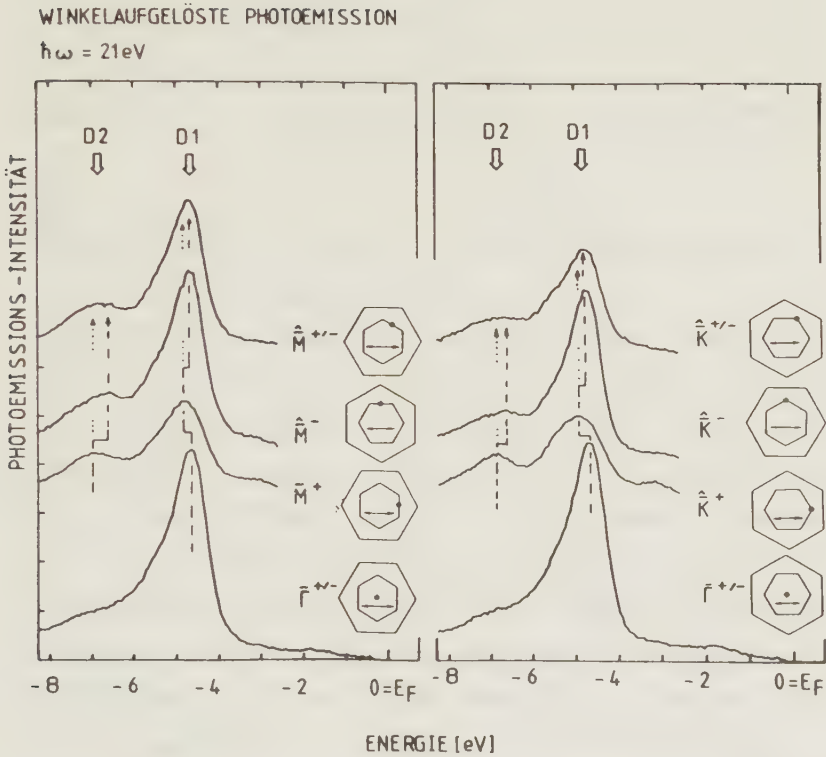
 $\hbar\omega = 21\text{eV}$ 

Messungen an speziellen Punkten der $\sqrt{3}$ - OBZ bei s - Polarisation, Messbedingungen wie im Text erläutert eingeblendet. Emissionen A1, A2.

Das Ergebnis für A2 zeigt, dass Si - Volumenzustände um -3 eV nicht signifikant in Erscheinung treten, da diese trigonale Symmetrie (Spiegelebene $\bar{\Gamma}\bar{M}$) aufweisen.

Das gezeigte Symmetrieverhalten von A1 und A2 entspricht jenem von σ - Zuständen bei Vorliegen hexagonaler Symmetrie.

Abb. 3.7:



Messungen an speziellen Punkten der $\sqrt{3}$ - OBZ bei s - Polarisation, Messbedingungen wie im Text erläutert eingeblendet. Emissionen D1, D2.

Bei D1 ist zu beobachten, dass die Intensität an $\bar{M}^+$ und $\bar{K}^+$ deutlich geringer ist als an $\bar{M}^-$ und $\bar{K}^-$. Bei D2 beschränkt sich der Unterschied zwischen gerader und ungerader Anregungsgeometrie im wesentlichen auf eine leichte Verschiebung der BE des Linienmaximums. Wiederum treten die Unterschiede in beiden hochsymmetrischen Richtungen gleichermassen auf.

Die trigonale Symmetrie von Si(111) sollte sich anhand von Adsorbatzuständen mit nicht vernachlässigbarer Wechselwirkung zu nächsten Si - Lagen oder bei Vorliegen eines Adsorbates mit gleicher Symmetrie wie die Si(111) - OF (Grundgitter - Symmetrie) zeigen. Aus den vorliegenden Messungen ist dieser Sachverhalt nicht zu schliessen, die Spiegelebene $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ist als solche nicht nachweisbar.

Dies liesse sich möglicherweise bei D1 deuten (bezüglich D2 Siehe unten).

Der Wirkungsquerschnitt für Photoemission ist bei $h\nu = 21$ eV für Au - d - Zustände wesentlich höher als für Si - s - p - Zustände ⁽¹²⁾.

Trigonal - symmetrische "Restemissionen" aus dem Si - Volumen (OF - nahe Lagen im Bereich der e - Austrittstiefe) tragen daher nicht signifikant zum Signal bei. Die d - Zustände weisen zudem laut Berechnungen ⁽¹²⁾ keine Wechselwirkung mit Si auf. Auf Vorliegen zweidimensionaler Adsorbat - d - Zustände weisen auch fehlende $h\nu$ - Abhängigkeit der BE (D1) sowie ADP (Abschn. 3.3c) hin. Daher lässt sich in der obigen Messung nur die Wechselwirkung der Au - d - Zustände mit der zweidimensionalen Potentialverteilung der Au - Atomrümpfe untersuchen. Ist die Geometrie dieser Verteilung hexagonal oder trigonal in zwei zueinander senkrechten Domänen, und sind Symmetrie - Auswahlregeln für das Zustandekommen der Ergebnisse verantwortlich (Siehe unten), liessen sich anhand von D1 beide Sätze der hochsymmetrischen Ebenen ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ und $\bar{1}\bar{1}\bar{0}$) als Spiegelebenen der $\sqrt{3}$ - OBZ postulieren.

Dies würde das Triplett — Modell ⁽¹⁵⁾ (Siehe Abb. 5.6, Abschnitt 5.2) zumindest als einzig existierende Struktur ausschliessen. Liegen Au — Triplets vor, sollten äquivalente Mengen an Domänen existieren, in denen die Triplets auf äquivalenten $\sqrt{3}$ — Basisplätzen in um 90° gedrehter Lage (Siehe Abbildung 5.7, Abschn. 5.2) vorliegen.

Allerdings weisen Edelmetall — d — Zustände stark lokalisierten Charakter auf ⁽⁵⁸⁾, dieser drückt sich auch in nur äusserst geringen Dispersionen (Siehe Abschnitt 3.3b) aus.

Aus stark lokalisierten Zuständen sollten Aussagen über die Symmetrie einer grösseren Einheitszelle (wie jener der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ — Struktur) nicht abgeleitet werden ^(M).

Bei Anwendung von Symmetrie — Auswahlregeln für ein orientiertes Adsorbatmolekül ^(3,58) "Au₃ (Triplett)", wobei die Anregung D1 als lokalisierte "molekulare Anregung" betrachtet werden möge, bliebe der oben aufgestellte Schluss aus den Symmetrie — Untersuchungen bestehen, wie Abbildung 5.6 (Abschnitt 5.2) verdeutlicht (Lage der Spiegelebenen eines "Au₃ — Triplets" in beiden gezeigten Orientierungen relativ zur Spiegelebene $\overline{PM}$ von Si(111)).

Die Behandlung der d — Zustände als stark lokalisierte "Molekülzustände" eines Triplets stellt allerdings eine sehr grobe Näherung dar. Aufgrund der D1/D2 — Aufspaltung ⁽²⁵⁾ sind weiterreichende Wechselwirkungen anzunehmen.

In welcher Form die komplexen Winkelverteilungen der Photoemission eines Ensembles von d — Zuständen (D1) Symmetrie — Auswahlregeln widerspiegeln und obige qualitative Interpretation der Spektren hinsichtlich Polarisationsabhängigkeiten gerechtfertigt ist, müsste anhand von Berechnungen der Matrixelemente untersucht werden.

Bezüglich D2 sei vorweggenommen, dass in den ADP dieser Emission ein etwaiger Einfluss der Lage des Polarisationsvektors bei s - Polarisation nicht erkennbar wird (Siehe Abschnitt 3.3c, Abbildung 3.16), während die ADP von D1 (Siehe Abbildung 3.15, Abschnitt 3.3c) in qualitativer Betrachtungsweise dem oben gegebenen Interpretationsversuch (Polarisationsabhängigkeit von Emissionen in Spiegelebenen) nicht widersprechen.

Die Grundgitter - Symmetrie hätte sich eventuell anhand der Anregung A1 nachweisen lassen sollen, da es sich hierbei um einen Au - Si - sp_z - Hybridzustand handeln ⁽¹²⁾ und damit Wechselwirkung der e mit der Potentialverteilung der Si - OF vorliegen könnte. Da A1 in einem BE - Bereich existiert, der mit erlaubten Si - Volumenzuständen zusammenfällt, (siehe Abschn. 3.3b), handelt es sich nicht um einen echten lokalisierten OF - Zustand in einer Bandlücke, wenn entsprechendes Verhalten nicht durch symmetriebedingte Überlappingsverbote entlang der hochsymmetrischen Linien $\bar{\Gamma}\bar{M}$ und $\bar{\Gamma}\bar{K}$ (bzw. an den hier untersuchten hochsymmetrischen Punkten der $\sqrt{3}$ - OBZ) hervorgerufen wird ⁽¹³⁸⁾.

In einem solchen Fall würde A1 auf den oben genannten Linien oder Punkten als echter OF - Zustand existieren und die Symmetrie der Potentialverteilung der OF widerspiegeln.

In ADPs (Abschnitt 3.3c) lässt sich in Übereinstimmung mit den oben gezeigten Ergebnissen eine Wechselwirkung mit nächsten Si - Atomlagen nicht nachweisen.

Eine hexagonale Symmetrie von A1 könnte daher für eine hexagonale Symmetrie (oder trigonale Symmetrie in zwei zueinander senkrechten Domänen) der aus Au und Si - Atomen der ersten Lage gebildeten OF sprechen.

Einen vergleichbaren Schluss liesse eventuell auch das Spiegelsymmetrieverhalten von A2 zu.

Allerdings lassen auch im Fall der Anregungen A1 und A2 die geringen Dispersionen (Siehe Abschnitt 3.3b) einen stark lokalisierten Charakter vermuten, womit eine Darstellung und Interpretation der oben gezeigten Messungen in Bezug auf die $\sqrt{3}$ - OBZ problematisch erscheint und auf lokale Symmetrien beschränkt werden sollte ^(M).

Betrachtet man wiederum, in starker Stilisierung, Au - Triplets als orientierte Adsorbatmoleküle sowie die Anregungen A1 und A2 als lokalisierte, "molekulare" σ - Zustände (die im wesentlichen mit der Si - Umgebung nächster Nachbarn wechselwirken), hätte die Anwendung der Symmetrie - Auswahlregeln auf die Punktsymmetriegruppe C_{3v} der Au - Triplets unter Berücksichtigung der im Triplet - Modell vorgeschlagenen Orientierung die Spiegelebene $\overline{TM}$ des Substrats ergeben sollen. Gleiches ergäbe sich unter Berücksichtigung der Umgebung nächster Si - Nachbarn.

Das Experiment kann unter dieser Prämisse das Triplet - Modell nicht bestätigen.

Es ist bei der Interpretation zu beachten, dass die Spektren, möglicherweise aufgrund des Fehl Ordnungsgrades der OF, sehr flau sind, der Drehwinkel zwischen den Einstellungen $\overline{A}||\overline{TM}$ und $\overline{A}||\overline{TK}$ nur 30° betrug, die Polarisation des Lichtes nicht genau in der aus Proben - und

Analysatorposition relativ zum Speicherring zu folgender Richtung lag und zudem strahllagenbedingten Schwankungen unterworfen war ^(B). Dies könnte innerhalb der Messauflösung zu einer Kompensation richtungs- und polarisationsspezifischer Informationen aufgrund einer zwar hinreichend OF — parallelen, aber ungenügend kristallrichtungsorientierten Polarisation geführt haben.

Die Ausrichtung der Probe erfolgte über das Beugungsbild mit Hilfe einer Winkelschablone, der Fehler aufgrund von Parallaxe sollte etwa $\pm 3^\circ$ nicht überschreiten. Identität der Spektren der Einstellungen $\bar{A}\bar{H}\bar{M}$ und $\bar{A}\bar{H}\bar{K}$ ist bei einer azimuthalen Fehlorientierung von 15° zu erwarten.

Ein Fehlwinkel von 7.5° ergäbe ein Verhältnis von gewünschter zu unerwünschter Polarisation von 3:1, was zur Detektion polarisations-spezifischer Eigenschaften genügen sollte. Da keine Möglichkeit bestand, die tatsächliche Lage des Polarisationsvektors zu bestimmen, haftet diese Unsicherheit allen winkelaufgelösten Spektren an.

Die in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse bezüglich der Symmetrie der Si(111)/Ag — $\sqrt{3}$ — OF sind nicht eindeutig.

G. V. Hanson et. al. ⁽²⁸⁾ schreiben dem Ag — induzierten Zustand um -1,2 eV trigonale Symmetrie zu, die Autoren interpretieren die Richtungen der Intensitätsmaxima im Sinne des einfachen Modells von Gadzuk ⁽³³⁾ als Indiz für das Vorliegen des "buried layer" — Modells (Siehe Abschnitt 5.2). Diese Symmetrie wird in den Messungen von F. Houzay et. al. ⁽⁷⁾ für die Zustände um -1,2 und -2,5 eV nicht bestätigt. T. Yokotsuka et. al. ⁽²⁹⁾ schliessen aus ihren Messungen auf eine sechszählige Symmetrie der OF.

3.3b : Zweidimensionale Energiedispersionen

Die zur Verfügung stehende Messapparatur erlaubt in der "Stapel" - Messung die Aufnahme von ADP in wählbaren Energieschritten in einem ausgesuchten Energieintervall. Liest man für einen festen Azimutalwinkel ϕ (gegebenen Richtung $\bar{k}_{||}$) Energieverteilungskurven (EDC) bei verschiedenen Polarwinkeln (Variation von $|\bar{k}_{||}|$) aus, lässt sich über Gleichung 3.6 (Siehe Abschnitt 3.1a) die Energiedispersion $E(\bar{k}_{||})$ der detektierten Anregungen erhalten.

Durch geeignete Wahl von ϕ sind alle relevanten (hochsymmetrischen) Richtungen der OBZ zugänglich.

Die apparative Winkelauflösung des Analysators beträgt etwa $\pm 1,8^\circ$ (FWHM, ⁽²¹⁾). Daraus resultiert eine $\bar{k}_{||}$ - Unschärfe

$$\frac{\Delta \bar{k}_{||}}{\Delta \theta} = 0,512 (E[\text{eV}])^{1/2} \cdot \cos \theta \quad (3.10)$$

Bei kinetischen Energien von 10 - 20 eV und Polarwinkeln bis zu 30° ergeben sich $\bar{k}_{||}$ - Unschärfen von $\pm 0,05 - \pm 0,1 \text{ \AA}^{-1}$.

Zur Einschätzung des resultierenden $\Delta \bar{k}_{||}$ seien die Werte von $\bar{k}_{||}$ an den Zonenrändern der ersten OBZ angegeben:

$$\begin{aligned} \text{Si}(111) &: \bar{\Gamma}\bar{M} : 0,945 \text{ \AA}^{-1} \\ &\quad \bar{\Gamma}\bar{K} : 1,09 \text{ \AA}^{-1} \\ \text{Si}(111)/\text{Au} \sqrt{3}: &\bar{\Gamma}\bar{M} : 0,545 \text{ \AA}^{-1} \\ &\quad \bar{\Gamma}\bar{K} : 0,63 \text{ \AA}^{-1} \end{aligned}$$

Die Energieunschärfe aufgrund der eingestellten Durchlassbandbreite beträgt $\pm 150 \text{ meV}$ (FWHM). Die hieraus (resultierende $\bar{k}_{||}$ - Unschärfe ist mit $< \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ vernachlässigbar.

Die Abbildungen 3.8 bis 3.11 zeigen winkelaufgelöste EDC bei unterschiedlichen Polarwinkeln (Schrittweite 3° , ausgehend von $\theta = 0^\circ$) in den beiden hochsymmetrischen Richtungen $\bar{rM}$ und $\bar{rK}$ sowie BE – Dispersionen der Anregungen A_1 und D_1 .

Letztere sind nicht direkt aus den EDC zu ermitteln, A_2 , insbesondere aber A_1 weisen hierfür zu geringe Linienschärfe und Intensität auf. Es sind weitergehende Datenmanipulationen nötig, wie Glättung, vertikale Dynamikspreizung und horizontale Dynamikkompression sowie Spektrendifferentiation. Insbesondere mit dem Glättungsverfahren (3 – Punkte – Glättung) sind mögliche Informationsverluste verbunden. In den EDC sind jedoch nur 4 Anregungen ohne auflösbare Feinstruktur zu erkennen, diese weisen zudem eine wesentlich grössere Halbwertsbreite sowie grösseren energetischen Abstand auf, als die Schrittweite der Datenerfassung (52 meV) betrug.

Linienmultiplizitäten sind nicht erkennbar, auch die d – Zustände sind nicht in Form einzelner Bänder zu erkennen. Damit dürften Beeinträchtigungen der Information im wesentlichen bei der Festlegung der BE des Linienmaximums bei Anregungen geringer Intensität und Vorliegen grösserer statistischer Schwankungen auftreten.

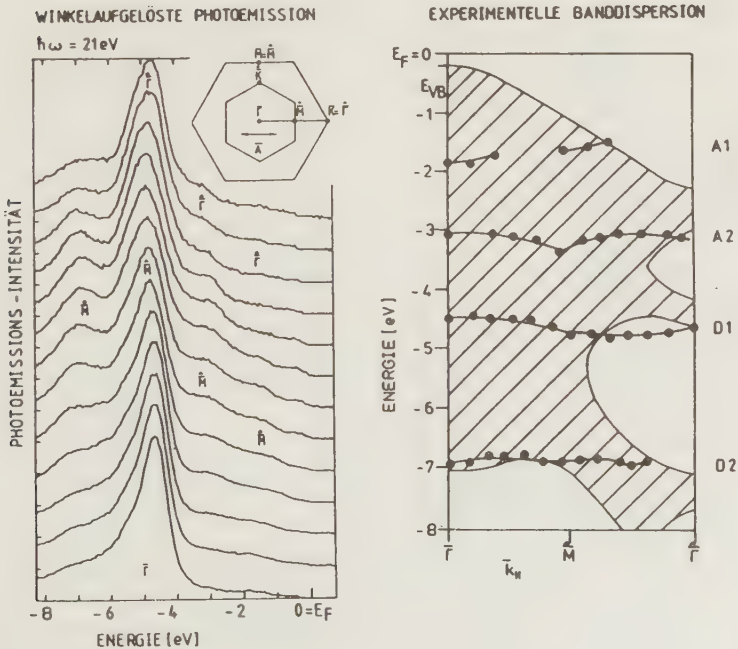
In den Abb. 3.8 und 3.9 (s – Polarisation) liegt der Polarisationsvektor jeweils parallel zu $\bar{k}_\parallel$, in Abb. 3.10 (s – Polarisation) senkrecht zu $\bar{k}_\parallel$, Abb. 3.11 zeigt EDC bei gemischter Polarisation, wobei der $\bar{A}_\parallel$ – Anteil parallel zu $\bar{rM}$ liegt. $\bar{k}_\parallel$ – abhängiges Intensitätsverhalten ist den ADP (Siehe Abschnitt. 3.3c) zu entnehmen, da die Darstellung der EDC in Intensitätsskalierung auf die intensivste Anregung (D_1) erfolgt.

Zur Darstellung der EDC erfolgte keine Datenmanipulation.

Abb. 3.8 – 3.11 : Experimentelle Banddispersionen

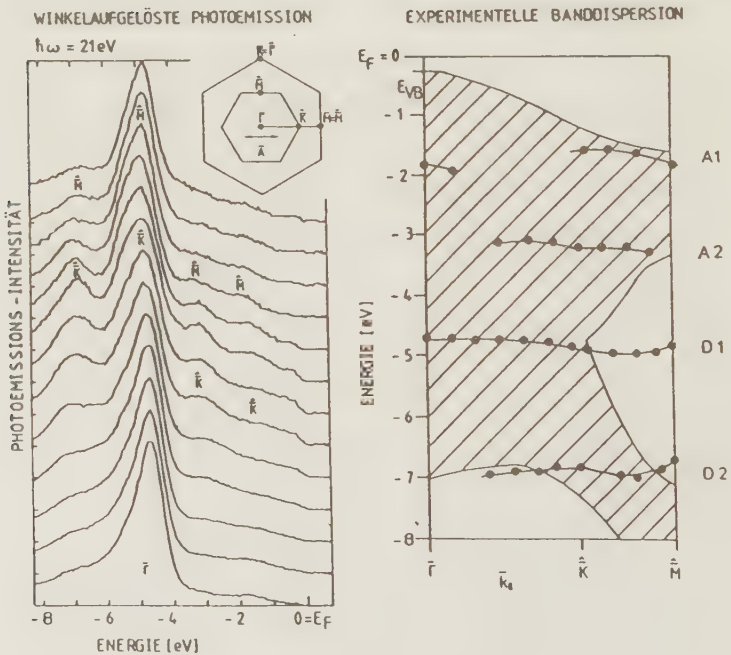
EDC in den angegebenen Richtungen der OBZ, kritische Punkte und Polarisation (Pfeil bei $\bar{A}$ spol bzw. " $\bar{A}$ "_{MIXED} bei gemischter Polarisation) angegeben, Polarwinkel – Schrittweite 3° , ausgehend von $\theta = 0^\circ$, sowie zugehörige Dispersionsdiagramme. Schraffiert unterlegt: Auf (111) projizierte Volumenzustandsdichte von Si (22).

Abb. 3.8 : $\overline{PMF}$, $\bar{A}$ spol $\parallel \bar{K}_{\parallel}$



Schraffiert unterlegte Bereiche in den Dispersionsdiagrammen stellen die auf die (111) – OBZ projizierte Volumenbandstruktur von Si dar (22). Hiervon wird bei der Besprechung der ADP (Abschn. 3.3c) Gebrauch gemacht. Die energetische Anpassung erfolgte mit Hilfe der Messungen der Lage der Fermienergie E_F in der OF (Abschn. 4.2).

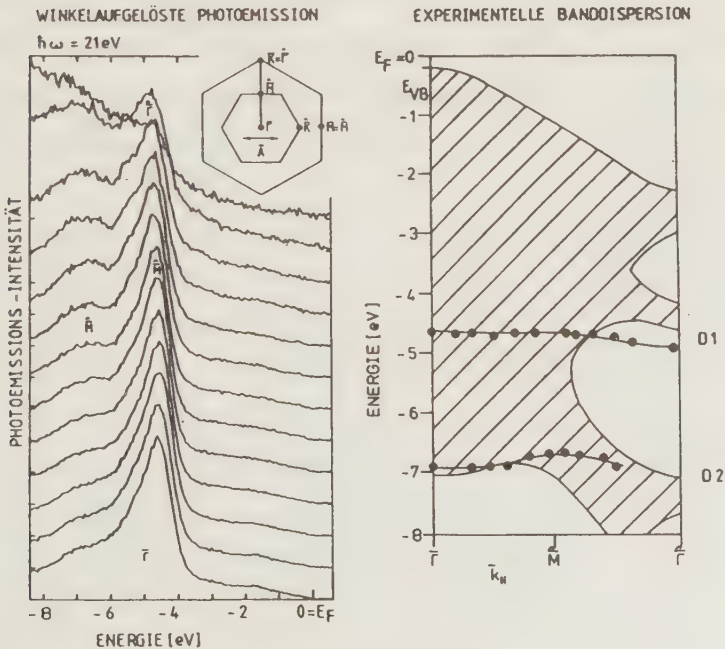
Abb. 3.9 : $\overline{\Gamma}KH$, $\overline{A}$ spol $\parallel \overline{K}$



Die Dispersionen von A2 und insbesondere A1 (soweit Messpunkte entnehmbar) sind sehr gering, eventuelle Bedeckungsabhängigkeiten sind nicht feststellbar.

Bei A2 ist zu erkennen, dass die zu D1 relative (und laut ADP "tatsächliche") Intensität in der Gegend der ersten $\sqrt{3}$ - OBZ - Grenze maximal ist. Dort liegen auch Umkehrpunkte der Dispersion ($\bar{M}$).

Abb. 3.10 : $\overline{\Gamma\Gamma\Gamma}$, $\overline{A}$ spol $\perp \overline{K_H}$



$\bar{k}$ - abhängige Intensitätsmaxima sind erkennbar, wenn bei der Analyse an entsprechenden Punkten $\bar{k}_{||}$ ein der BE nachgeführtes Energiefenster dE vorliegt, dessen Breite wesentlich geringer als der Dispersionsbereich vE ist. Andernfalls ($dE \approx vE$) wird an allen Punkten $(\bar{k}_{||} \pm d\bar{k}_{||}, E \pm dE)$ der gesamte $\bar{k}_{||}$ - Bereich erfasst, also lediglich die konstante Funktion $dN/d\bar{k}_{||}$. Im Experiment betrug das Energiefenster (FWHM) 300 meV, was schon in der Größenordnung des Dispersionsbereiches liegt. Zudem werden in ADP, wo aus analogen Gründen dispersionsbegründete Intensitätsmaxima ebenfalls nicht erscheinen, auch Intensitätsmaxima an den $\sqrt{3}$ - Zonenrändern beobachtet. Dies wird in Abschn. 3.3c diskutiert.

Auffällig ist das Fehlen von A1 und A2 bei s - Polarisation und Auslesung senkrecht zur Lage des Polarisationsvektors, in Abbildung 3.10 gezeigt für die Richtung $\bar{\Gamma}\bar{K}$ ($= \bar{\Gamma}\bar{M}$). Dieses Phänomen wurde in Abschn. 3.3a (Symmetrie - Untersuchungen) bereits diskutiert.

Die Dispersionen von A2 unterscheiden sich bei s - Polarisation in den hochsymmetrischen Richtungen nicht, dagegen treten bei gemischter Polarisation geringe Abweichungen auf. Dies könnte auf einer Linienmultiplizität von A2 beruhen. Auch eine "Verschmierung" durch energetisch benachbarte Zustände in D1 ist denkbar.

Die Ausdringtiefe bei der fraglichen kinetischen Energie beträgt etwa $10 \text{ \AA}^{(79)}$, so dass auch eine Überlagerung mit Emissionen aus OF - nahen Volumenregionen des Si denkbar wäre.

Abbildung 3.12 zeigt winkelaufgelöste EDC der Si(111)7x7 - OF, die Richtungen in der 1x1 - OBZ sowie die Lage des Polarisationsvektors sind jeweils, analog den Abbildungen 3.8 - 3.11, eingeblendet. Die Polarwinkel - Schrittweite beträgt 3° , ausgehend von $\theta = 0^\circ$. Balken kennzeichnen die Position intensiver Linien von A2 und A1 in den entsprechenden EDC der $\sqrt{3}$ - Struktur.

In den EDC der Si(111)7x7 - OF lässt sich der Polarwinkel - ($\vec{k}_\parallel \rightarrow$) abhängige Intensitäts - und Dispersionsverlauf von A2 nicht (etwa in Form einer entsprechenden Linie) nachvollziehen, erst in der Gegend des Randes der 1x1 - OBZ werden im BE - Bereich von A2 Si - Anregungen beobachtet.

Da dies bei gemischter und s - Polarisation gleichermassen zu beobachten ist, lässt sich die oben erwogene Möglichkeit der merklichen Beteiligung von Volumenzuständen des Si an den EDC der $\sqrt{3}$ - Struktur als Grund für polarisationsabhängige Unterschiede ausschliessen.

Auch die Symmetrieuntersuchungen zeigten keine Beteiligung von Si - Volumen - Zuständen an den besprochenen Emissionen.

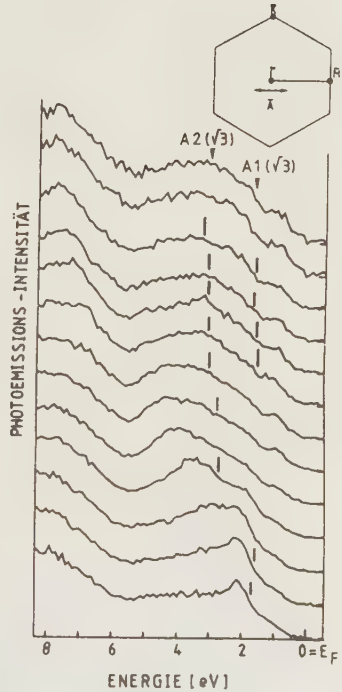
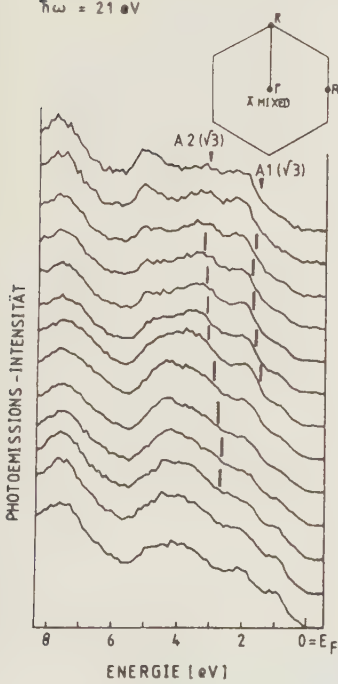
Abbildung 3.12 : Winkelaufgelöste EDC von Si(111)7x7

3.12a:

3.12b :

Si(111) 7x7

WINKELAUFGELÖSTE PHOTOEMISSION

 $\hbar\omega = 21 \text{ eV}$ 

3.12a : EDC von Si(111)7x7 in Richtung $\bar{\Gamma}\bar{K}$, gemischte Polarisation ($\bar{A}_{\text{MIXED}}$), Polarwinkel – Schrittweite 3° , ausgehend von $\theta = 0^\circ$.

3.12b : EDC von Si(111)7x7 in Richtung $\bar{\Gamma}\bar{M}$, s – Polarisation, Lage des Polarisationsvektors (Pfeil) gezeigt, Polarwinkel – Schrittweite 3° , ausgehend von $\theta = 0^\circ$.

Intensive Linien der Anregungen A1 und A2 der $\sqrt{3}$ – Oberfläche in den entsprechenden EDC sind durch waagrechte Balken gekennzeichnet.

Die Autoren ordnen den "Grenzschichtzuständen"⁽⁶⁾ (A1 und A2) "im wesentlichen s - Charakter"⁽⁶⁾ zu, was mit den vorliegenden Messergebnissen übereinstimmt. Der veröffentlichte Dispersionsverlauf von A1 und A2 (Siehe Abbildung 3.13) konnte jedoch nicht nachvollzogen werden. Möglicherweise führte der höhere Anteil an p - Polarisation (50 % im Vergleich zu 27% in den vorliegenden Messungen laut den Winkelangaben) bei den genannten σ - Emissionen (insbesondere bei A1) zu höherer Intensität und damit zu besserer Statistik. Auch unterschiedliche Ordnungszustände könnten zu unterschiedlichen Daten geführt haben. Eine eindeutige Erklärung konnte nicht gefunden werden.

Die Zustandsdichte an der Fermikante scheint in Untersuchungen auf Spiegelsymmetrie (Siehe Abbildung 5.6, Abschnitt 3.3a) sowie in den EDC ein analoges polarisationsabhängiges Verhalten zu zeigen wie die Anregungen A1 und A2, was den theoretischen Voraussagen (im wesentlichen sp - Zustandsdichte⁽¹²⁾) entspräche. Für eine Charakterisierung ist die Intensität jedoch zu gering.

Die geringen Dispersionen lassen einen stärker lokalisierten Charakter von A1 und A2 vermuten, was gegen Vorliegen einer reinen Adsorbatstruktur durch Intertriplettwechselwirkung auf unrekonstruierter OF sprechen könnte.

Messungen der Dispersionen der Zustände zwischen E_F und den d - Zuständen bei Si(111)/Ag - $\sqrt{3}$ liegen ebenfalls vor^(28,29).

G. V. Hanson et. al.⁽²⁸⁾ konnten anhand der Beobachtung, dass der Zustand um -1.2 eV an äquivalenten $\bar{M}$ - Punkten der OBZ um 300 meV unterschiedliche BE aufweist, auf die Beobachtung von zwei der drei aus

der Valenzelektronenzahl für ein Modell mit Ag in oberster Lage und kritischer Bedeckung von 1 ML (siehe Abschn. 5.2) vorhergesagten Bänder schliessen. Die Anregung bei -2.5 eV weist, wie jene bei -1.2 eV, zum Zonenrand hin steigende BE auf ^(7,29). In Messungen von T. Yokotsuka et. al. ⁽²⁹⁾ werden noch ein weiterer, nichtdispergierender Zustand bei -1 eV (Dublett mit jenem bei -1.2eV) sowie Schultern und schwache Linien zwischen -1 und -4 eV erkannt.

Hinweise auf eine eventuelle Linienmultiplizität von A1 oder eventuelle schwache Anregungen zwischen A1 und A2 werden in den vorliegenden Messungen an Si(111)/Au — $\sqrt{3}$ nicht erhalten.

Zu den Anregungen D_1 sollen, wie erwähnt, jeweils mehrere, energetisch nicht trennbare Bänder beitragen. Die Dispersionen beziehen sich daher auf die BE der Linienmaxima. Die so ermittelten Dispersionen sind sehr gering.

D_1 ist als nahezu dispersionslos zu betrachten.

Im Vergleich der Spektren bei s — Polarisation und Auslesung parallel und senkrecht zu $\bar{A}$ entlang der hochsymmetrischen Richtungen erkennt man, dass bezüglich der Spiegelung an den entsprechenden Ebenen gerade Anteile etwas zu hohen BE hin verbreitert sind und eine zusätzliche Schulter auf Seiten niedrigerer BE aufweisen.

Im Vergleich mit den ADP von D_2 und D_1' zeigt sich, dass die höhere Intensität von D_2 an den $\sqrt{3}$ — Zonenrändern "echt" ist, der Intensitätsanstieg und die Verbreiterung bei gemischter Polarisation in der Gegend der 1×1 — OBZ wohl ein auf die Intensitätsskalierung der Spektren auf D_1 beruhendes Artefakt darstellt.

Die d - Zustände bei $\text{Si}(111)/\text{Ag} - \sqrt{3}$ weisen ebenfalls kaum bzw. keine Dispersion auf (29).

Die stärkere Lokalisation von d - Zuständen (58) ist mit geringen Dispersionen vereinbar.

Der Dispersionsverlauf von s - oder p - abgeleiteten OF - Bändern (Tight binding - LCAO (14)) in hochsymmetrischen Richtungen der OBZ lässt sich qualitativ vorhersagen.

Mit Anwendung des Blochschen Theorems für Wellenfunktionen im periodischen Potential

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.11)$$

lässt sich die $\vec{k}_{\parallel}$ - abhängige Phasenbeziehung der Wellenfunktion an benachbarten Gitterplätzen $\vec{R}_1, \vec{R}_2$ erhalten (14) :

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{R}_1) = \exp\{i \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2) \cdot \vec{k}\} \cdot \varphi_{\vec{k}}(\vec{R}_2) \quad (3.12)$$

Die Wechselwirkung ist stärker bindend (antibindend) für Phasenbeziehungen von $2n\pi$ ($(2n + 1)\pi$, $n = \text{ganze Zahl}$) an direkt benachbarten Atomen.

Aus s - Orbitalen gebildete Bänder dispergieren auf (111) von $\vec{r}$ zu $\vec{M}$ ($\vec{K}$) unter Verringerung der BE, p_{xy} - abgeleitete Bänder unter Erhöhung der BE (jeweils unterschiedlich bei geradem oder ungeradem Charakter), die Dispersionen in den Richtungen $\vec{rM}$ und $\vec{rK}$ sind unterschiedlich.

Die Auflösung der vorliegenden Messungen sowie die geringe Dispersion erscheinen jedoch zu gering, um allein über den Dispersionsverlauf von A2 bei gemischter Polarisation, insbesondere in Richtung $\hat{\vec{r}}\hat{\vec{M}}\hat{\vec{K}}$ ($= \hat{\vec{r}}\hat{\vec{M}}\hat{\vec{r}}$) im $\sqrt{3}$ - Zonenschema, vgl. Abb. 3.7), auf einen $s - p_z$ - abgeleiteten Zustand schliessen zu können.

Eine Möglichkeit zu Symmetrieuntersuchungen in Dispersionen besteht darin, zwei im Falle einer trigonalen Symmetrie nichtäquivalente Richtungen $\vec{r}\vec{M}$ (Abb. 3.12) bezüglich der Dispersion "gleicher" Bänder zu untersuchen.

Das Experiment zeigte bei entsprechenden Untersuchungen keine Richtungsabhängigkeit der Dispersionen.

Jedoch sind die Signalbreiten, Auflösung, Statistik sowie die sehr geringen Dispersionen zu beachten. Daher lässt sich aus obiger Beobachtung keine sichere Aussage bezüglich der Symmetrie treffen.

Die Bedeckungsunabhängigkeit der Valenzbandergebnisse trotz bedeckungsabhängiger Strukturen und Ordnungszustände der OF ist möglicherweise ein Hinweis auf bedeckungsunabhängige Nahordnung in $\sqrt{3}$ - Bereichen.

3.3c : ADP

Der Display – Analysator ermöglicht die Aufnahme von ADP, wie in der Einführung erwähnt.

Die direkt abgenommene Helligkeitsverteilung auf dem Schirm entspricht jedoch nicht dem tatsächlichen ADP, ihr sind noch der Untergrund inelastisch gestreuter Elektronen sowie ortsabhängige apparative Empfindlichkeitsschwankungen überlagert. Letzere setzen sich aus folgenden Inhomogenitäten zusammen :

- winkelabhängige Analysatortransmission
- ortsabhängige Verstärkung der Mikrokanalplatten und Empfindlichkeit der Kamera
- Emissionswinkelabhängigkeit der Projektion eines Raumelementes $d\Omega$ einer (durch die elliptische Abbildung verzerrten) Kugelfläche auf ein Flächenelement dA der Mikrokanalplatten

Die Bereinigung des "Roh – ADP" von diesen Effekten wird durch Abzug des Kameradunkelstromes (U) und durch Normierung auf eine als homogen angenommene Winkelverteilung (N) vorgenommen ⁽²¹⁾ :

$$ADP_{\text{korr}} = \frac{ADP_{\text{roh}} - U}{N - U} \quad (3.13)$$

Als homogene Winkelverteilung dient ein ADP inelastisch gestreuter e in einem Energiebereich, in dem in den EDC keine Variationen der Zustandsdichte auftreten, die Intensität beruht auf Streuelekttronen.

Zudem muss das sogenannte Normierungs – ADP ($N - U$) energetisch dem "Roh – ADP" benachbart sein. Bei der Normierung wird energieunabhängige

Winkelverteilung inelastisch gestreuter e vorausgesetzt. Dies ist nur für kleine Energiedifferenzen erfüllt ⁽²¹⁾. Daher kann bei grossen Energiedifferenzen zwischen "Roh" — und Norm — ADP verschieden winkelanisotrope Streuung im Festkörper das Ergebnis verfälschen. Zudem ist noch eine mögliche Energieabhängigkeit der Abbildung durch energieabhängige Eigenschaften in der Retardierungsstufe in Betracht zu ziehen, insbesondere (Streufelder) bei niedrigen kinetischen Energien.

Als Dunkelstrombild (U) dient ein ADP ohne Lichteinfall in das Objektiv.

Um dispersionsbegründete Anisotropien der Intensität zu unterdrücken (der Zustand "wandert" in bestimmten $\bar{k}_{||}$ — Bereichen aus dem Energiefenster des ADP heraus), eignen sich für ADP nur dispersionslose bzw. schwach dispergierende Zustände mit entsprechend grösserem nötigen Energiefenster dE ($dE \geq$ dem Dispersionsbereich) durch Addition energetisch benachbarter ADP.

Dies war im vorliegenden Experiment möglich, da sich benachbarte Zustände im gesamten $\bar{k}_{||}$ — Bereich nie überlappen.

Bei der Interpretation der ADP muss beachtet werden, dass keine völlige Homogenität über das gesamte Bild zu erreichen war. In der Lichteinfallsebene ergibt sich im korrigierten ADP in der unteren Bildhälfte eine grosse, annähernd runde, stets dunkle Zone. Dies ist auf die Intensität der direkt reflektierten e zurückzuführen (welche auch Dispersionsuntersuchungen in dieser Richtung über das gesamte Bild (den gesamten erfassten OBZ — Bereich) verunmöglicht). Die Herkunft eines

informationsarmen Bereiches in der linken, insbesondere der oberen Bildhälfte konnte nicht geklärt werden.

Von den Anregungen A2, D1 und D2 wurden ADP aufgenommen, diese sind in den Abb. 3.14 – 3.16 mit den zugehörigen OBZ und den Einstellungen des Polarisationsvektors dargestellt. Die Intensität der Anregung A1 war für die Auswertung zu gering.

Aufgrund der Werte von $\bar{k}_{||}$ und kinetischer Energie sowie der Analysatorakzeptanz beschränken sich die Daten im wesentlichen auf die erste 1×1 – OBZ. Durch das Normierungsverfahren bedingter "Restuntergrund" in Bereichen sehr geringer Intensität wurde durch Kontrast – und Helligkeitseinstellung der Abbildungen unterdrückt. Hierbei werden auch Bereiche echter geringer Intensität weitgehend ausgeblendet. Die Abbildungen der ADP zeigen daher nur die Verteilung von Bereichen hoher Intensität, die Darstellung der Funktion $I(\theta, \phi)$ erforderte andere Datenrepräsentationen.

Keines der ADP zeigt eine eindeutig trigonal – symmetrische Intensitätsverteilung. Diese wäre aufgrund der trigonalen Symmetrie der Triplettis und der gesamten OF (alle Domänen zusammen) zu erwarten gewesen, sofern dieses Modell zuträfe und das ADP hauptsächlich die Winkelabhängigkeit von $|\varphi_1(\theta, \phi)|^2$ widerspiegelt ⁽³³⁾.

Die Probendrehung um 30° zur Einstellung von $\bar{A}_{\text{spol}}$ bezüglich der OBZ lässt sich nur bei D2 eindeutig erkennen. Bedeckungsabhängigkeiten sind nicht zu beobachten.

Die ADP der Anregung A1 (Abb. 3.14) sind sehr flau, jedoch scheinen die Intensitätsmaxima in der Gegend spezieller Punkte der $\sqrt{3}$ - OBZ sowie um $\bar{K}$ (1×1) = $\bar{r}$ im $\sqrt{3}$ - Zonenschema aufzutreten, was auf Korrelation von A2 mit der $\sqrt{3}$ - OBZ hinweisen würde.

Die ADP sind zu flau, um die erwähnte Probendrehung eindeutig als erkennbar zu bezeichnen.

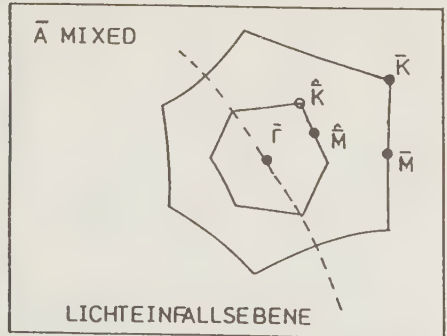
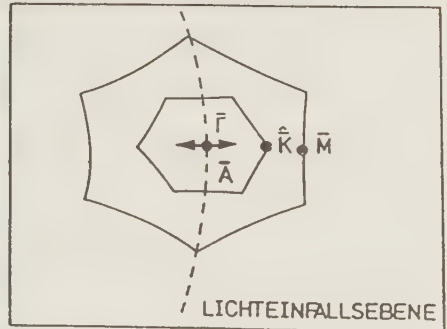
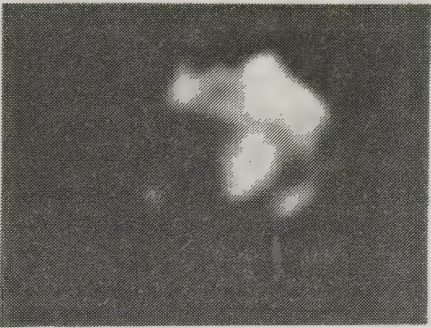
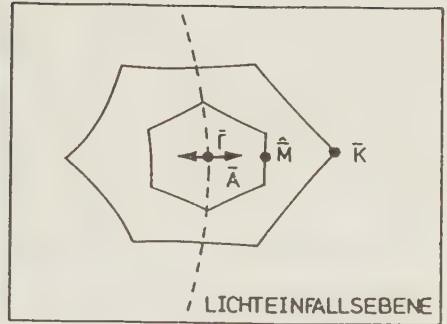
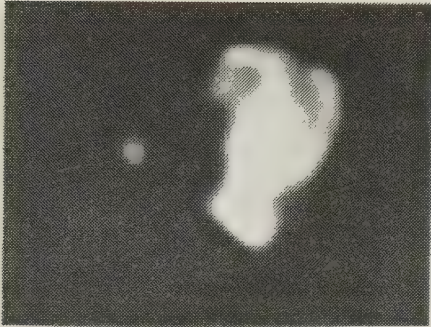
Bei $\bar{A}\parallel\bar{K}$ erkennt man in der Lichteinfallsebene keine Intensität. Da in winkelaufgelösten EDC dies auch bei $\bar{A}\parallel\bar{M}$ der Fall ist, muss die schwache Emission nahe $\bar{M}$ im entsprechenden ADP ein durch die Bearbeitung entstandenes Artefakt darstellen.

Fehlende Emissionen in der Lichteinfallsebene bei gegebener Lage des Polarisationsvektors bei s - Polarisation lassen sich mit Symmetrie - Auswahlregeln deuten, wie in Abschn. 3.3a ausgeführt (ein σ - symmetrischer Zustand ist in Spiegelebenen nur in gerader Anregung detektierbar).

Die Intensitätsmaxima an den speziellen Punkten $\bar{K}$ und $\bar{M}$ (sofern die flauen ADP eine derartige Interpretation zulassen) lassen sich qualitativ nicht deuten. Es könnte sich um einen mit der Periodizität der OBZ zusammenhängenden Matrixelementeffekt handeln. Wie bereits erläutert, sind mit der Dispersion zusammenhängende Zustandsdichtevariationen innerhalb des Energiefensters des ADP ausgeschlossen.

Auch Intensitätseffekte aufgrund Überlappung mit der projizierten Si(111) - Volumenbandstruktur (Projektion aller $N(\bar{k}_\perp, \bar{k}_\parallel = \text{konst.})$ auf

Abb. 3.14



ADP der Anregung A2 mit zugehörigen OBZ (bildrichtig wiedergegeben).

Die Lage des Polarisationsvektors ($\vec{A}$) und der Einfallsebene des Lichts ist angegeben.

gegebenes $\bar{k}_{||}$) entfallen, da an $\bar{K}$ und $\bar{M}$ in diesem Energiebereich keine Bandlücken auftreten, wie die Dispersionsdiagramme zeigen.

Bei Überlappung eines OF — Zustandes mit Volumenzuständen tritt eine energetische Verbreiterung auf. An Punkten der OBZ, wo solch eine Überlappung nicht erfolgt (Bandlücke oder symmetriebedingtes Überlappungsverbot), ist die Zustandsdichte $N(\bar{k}_{||}, E)$ des betrachteten Zustandes höher. Dies wäre bandlückenbedingt, wie die Dispersionsdiagramme zeigen, nur im Bereich der Punkte $\bar{M}$ und $\bar{K}$ der 1×1 — OBZ möglich. Unter Vernachlässigung anderer Matrixelementeffekte hätte dies zu Intensitätsmaxima nur in diesen Bereichen der OBZ geführt.

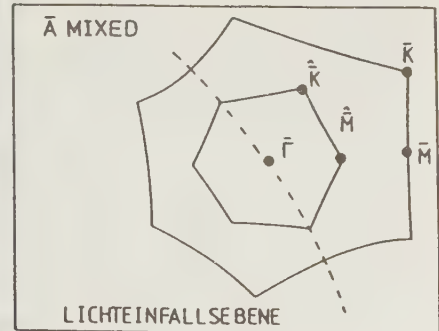
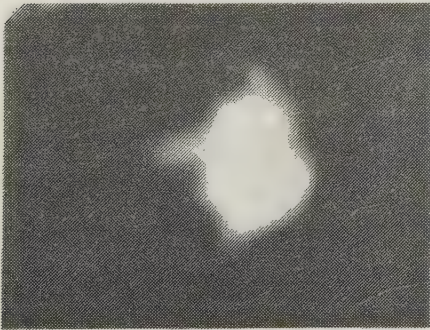
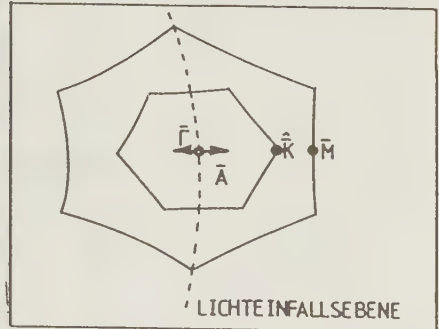
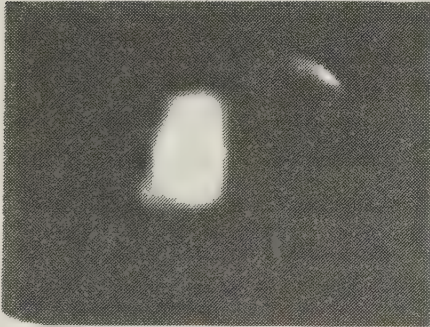
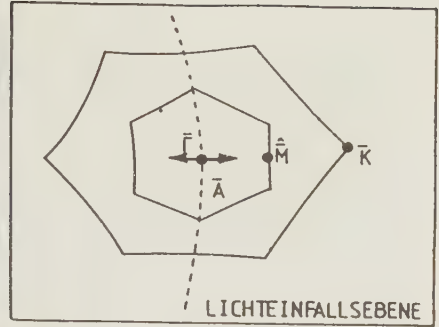
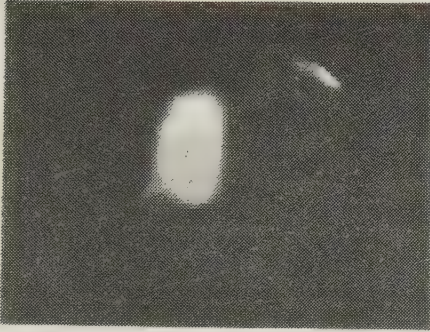
Dies ist in keinem Fall (A_2, D_i) zu beobachten. Aus den ADP kann daher ein Überlapp der Zustände A_2 und D_i mit Si — Volumenzuständen nicht nachgewiesen werden.

Dies steht im Einklang mit nicht nachweisbarer $\hbar\omega$ — Abhängigkeit der BE von D_1 und den Resultaten der Untersuchungen bezüglich Spiegelsymmetrie.

Die ADP der Anregung D_1 (Abb. 3.15) erweisen sich bei s — Polarisation als unabhängig davon, in welcher hochsymmetrischen Richtung der OBZ der Polarisationsvektor liegt (unabhängig von der, mit 30° allerdings geringen, Probendrehung um die OF — Normale).

Die Intensität der Photoemission ist stets in gerader Emissionsrichtung bereits ab Mitte der ersten $\sqrt{3}$ — OBZ deutlich abgesunken, während sie in ungerader Emissionsrichtung bis zum $\sqrt{3}$ — OBZ — Rand hoch ist. Dies stellt lediglich eine andere Wiedergabe der in den Untersuchungen auf Spiegelsymmetrie gezeigten und diskutierten Ergebnisse dar und wurde dort mit Polarisationsabhängigkeit des Matrixelements bei Emission in Spiegelebenen zu deuten versucht.

Abb. 3.15 :



ADP der Anregung D1 mit zugehörigen OBZ (bildrichtig wiedergegeben).
Die Lage des Polarisationsvektors ($\vec{A}$) und der Einfallsebene des Lichts ist angegeben.

Bei Anregung mit s - p - polarisiertem Licht ergibt sich eine homogene Intensitätsverteilung in der ersten $\sqrt{3}$ - OBZ.

Die erwähnten Symmetrie - Auswahlregeln sind nur für senkrechte Emission bzw. für Emission in Spiegelebenen bei s - Polarisation gültig.

Im Sinne des beschriebenen frühen Modells von I. W. Gadzuk (33) und Betrachtung nur des Anteils der p - Polarisation ($\bar{A}_p$ - Faktor für alle Winkel $\langle \theta = \text{konst.} | \phi \rangle$ gleich) könnte man das ADP qualitativ als Winkelverteilung eines $\sigma(s \rightarrow, p_z \rightarrow, d_z^2 \rightarrow)$ - artigen Anfangszustandes (34), $d_z^2 \sim 3\cos^2\theta - 1$, $p_z \sim \cos\theta$ interpretieren.

Darüber hinaus wäre eine Korrelation mit der $\sqrt{3}$ - OBZ denkbar, da Photoemissionsintensitäten der gleichen Anregung in erster und zweiter OBZ nicht identisch sein müssen (58).

Allerdings soll eine derart vereinfachte Sichtweise nicht zu Schlussfolgerungen dienen. Für eine Interpretation im obigen Sinne bedürfte es eines Vergleiches der Funktion $I(\theta, \phi)$ mit der Berechnung des Übergangsmatrixelementes.

In allen Spektren stellt D1 stets die intensivste Anregung dar. Die höhere Intensität in den Richtungen senkrecht zur Polarisationssebene des Lichts führt zu höherer Streuintensität in dem Bereich, in dem die Spektren zu den Symmetrie - Untersuchungen angepasst wurden. Der Intensitätsunterschied bei A1 und A2 in den Richtungen parallel und senkrecht zu $\bar{A}_{\text{spol}}$ bei Emission in den hochsymmetrischen Ebenen

$\overline{FK}$ und $\overline{FK}$ erscheint jedoch zu deutlich, um auf einem Skalierungseffekt zu beruhen.

Das ADP von D2 (Abb.3.16) zeigt bei s - Polarisation Intensitätsmaxima im Bereich der $\sqrt{3}$ - OBZ - Ränder in der Gegend der Punkte $\hat{M}$ sowie an $\bar{r}$. Bei gemischter Polarisation wird ein sehr flaches ADP mit unsymmetrischen Zonenrandmaxima erhalten. Hieraus liessen sich keine Schlüsse ziehen.

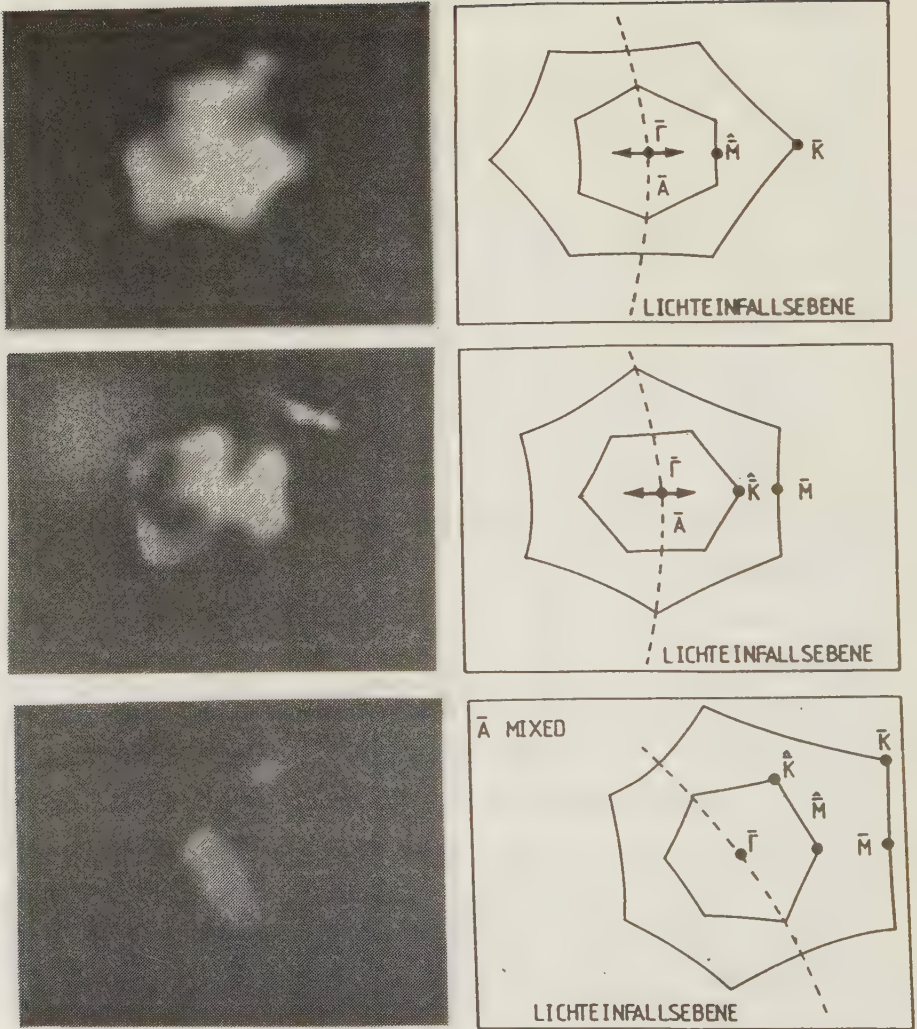
Im Vergleich der beiden ADP bei s - Polarisation ist deutlich eine Verschiebung der Intensitätsmaxima insbesondere im Bereich der rechten Hälfte der $\sqrt{3}$ - OBZ zu erkennen. Diese Verschiebung korreliert eindeutig mit der zur Einstellung der Polarisationen $\bar{A}\parallel\bar{r}\bar{M}$ und $\bar{A}\parallel\bar{r}\bar{K}$ durchgeführten Probendrehung.

Ein Einfluss der Lage des Polarisationsvektors relativ zu hochsymmetrischen Richtungen der OBZ kann nicht festgestellt werden.

Die Interpretation wird dadurch erschwert, dass im Bereich der linken oberen $\sqrt{3}$ - OBZ sowie am unteren $\sqrt{3}$ - OBZ - Rand und darüber hinaus die erwähnten "toten Zonen" liegen, zudem weist das ADP nur sehr flache Struktur auf. Eine eindeutige Entscheidung darüber, ob die Intensitätsverteilung trigonale oder hexagonale Symmetrie aufweist, ist daher nicht möglich.

Die den Abbildungen zu entnehmende, mögliche Korrelation der Intensitätsmaxima der ADP mit der $\sqrt{3}$ - OBZ lässt sich, wie im Falle von A2, qualitativ nicht weiter deuten.

Abb. 3.16 :



ADP der Anregung D2 mit zugehörigen OBZ (bildrichtig wiedergegeben).

Die Lage des Polarisationsvektors ($\vec{A}$) und der Einfallsebene des Lichts ist angegeben.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Valenzband – Untersuchungen

Die Valenzband – Messungen lassen neben den ausgeprägten Au – 5d – Zuständen (D1, D2) zwei OF – Zustände erkennen (A1, A2), die für die $\sqrt{3}$ – Rekonstruktion spezifisch sind. Die für die Si(111)7x7 – OF typischen Anregungen werden nicht mehr detektiert.

Beide OF – Zustände der $\sqrt{3}$ – Rekonstruktion (A1 und A2) weisen σ – Symmetrie auf. Ein für 8x2 – Bereiche spezifischer OF – Zustand wird nicht detektiert, was möglicherweise auf den Fehl Ordnungsgrad oder auf ähnliche lokale Wechselwirkungen in (8x2) – und $\sqrt{3}$ – Bereichen zurückzuführen ist.

Mit Variation der Photonenenergie einhergehendes Intensitätsverhalten lässt A1 und A2 als sp – abgeleitete Anregungen vermuten. In beiden Fällen, insbesondere bei A1 (Übereinstimmung mit Theorie für Au₃Si) könnte es sich um Au – Si – Hybridzustände handeln.

Spezifische Au – 5d – Signale aus 8x2 – Bereichen werden nicht detektiert. Mögliche Gründe sind zu geringe Anzahl spezifischer Oszillatoren, zu geringe Abweichung spezifischer Signale und spektrale Verbreiterung durch Fehl Ordnungen.

Da auch die spezifischen Fehl Ordnungen der $\sqrt{3}$ – Rekonstruktion bei höheren Bedeckungen ($\Theta_{\text{Au}} = 0.8$ und 1 ML) sowie die in diesem Bedeckungsbereich einsetzende Au – Adsorption unter Agglomeration in zweiter Lage keine Änderungen in den Valenzbandeigenschaften zur Folge haben, könnte die Nahordnung in $\sqrt{3}$ – Bereichen bedeckungsunabhängig sein.

Sämtliche Anregungen sind breit und unscharf strukturiert und weisen nur geringe (A_1 , A_2 , D_2) bzw. keine (D_1) Dispersion auf. Dies könnte auf uneinheitlichen OF (Fehlorderungen) bei allen Bedeckungen beruhen.

Hinweise auf Überlappungen der Zustände mit der Volumenzustandsdichte des Si werden in Übereinstimmung mit den Symmetrieuntersuchungen nicht gefunden, die Valenzbandzustände stellen echte OF – Zustände dar.

Die geringen Dispersionen lassen einen lokalisierten Charakter der besprochenen Zustände vermuten.

Untersuchungen zur Spiegelsymmetrie und Aufnahmen von Winkelverteilungen der Photoemission (ADP) lassen keine trigonale Symmetrie nachweisen, wie sie das Triplet – Modell ⁽¹⁵⁾ fordert.

Der anzunehmende lokalisierte Charakter der Valenzbandzustände sowie den flauen ADPs nicht klar zu entnehmende Korrelation von Intensitätsmaxima mit der $\sqrt{3}$ – OBZ lassen eine Diskussion bezüglich der Symmetrie der $\sqrt{3}$ – Einheitszelle problematisch erscheinen.

Eine Interpretation unter Anwendung von Symmetrie – Auswahlregeln auf Anregungen lokalisierter Zustände einer lokalen Adsorbatstruktur kann das von K. Oura et. al. ⁽¹⁵⁾ vorgeschlagene Triplet – Modell ebenfalls nicht bestätigen.

Vielmehr deuten die mit der Existenz zweier Spiegellinien unter einem Winkel von 30° interpretierbaren Ergebnisse auf eine hexagonale Adsorbatsymmetrie hin.

4. Si - 2p - Rumpfniveau - Photoemission

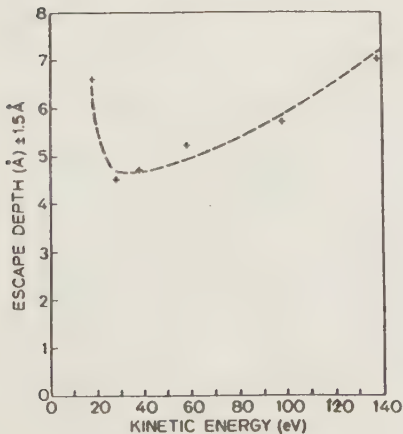
4.1 : Oberflächenempfindliche Si - 2p - Rumpfniveau - Photoemission

4.1a : Grundlagen

Atome an Festkörper - OF weisen aufgrund der vom Volumen abweichenden Koordination und der damit geänderten Ladungsdichteverteilung spezifische Eigenschaften auf. Eine gezielte Beobachtung gelingt durch Ausnützen der, im Vergleich zu Photonen deutlich stärkeren, Wechselwirkung von e mit elektrischen Ladungen ⁽¹¹⁴⁾.

Die mittlere freie Weglänge von e in Festkörpern ist aufgrund der energieabhängigen Anregungen der e/e - und e/Phonon - Wechselwirkung abhängig von deren kinetischer Energie ⁽⁵⁰⁾. Abb. 4.1 zeigt den Verlauf der Austrittstiefen von e in Si in Abhängigkeit von deren Energie ⁽⁷⁹⁾.

Abb. 4.1 ⁽⁷⁹⁾ :

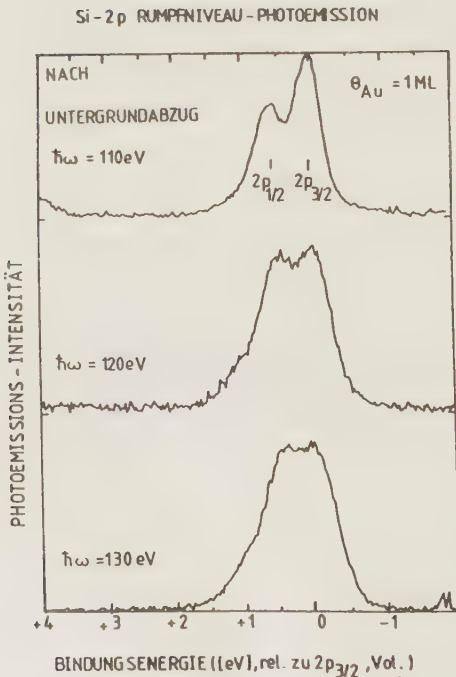


Elektronen - Austritts-
tiefen in Si(111) bei
kinetischen Energien
oberhalb E_F (aus ⁽⁷⁹⁾)

Hieraus ergeben sich im konkreten Beispiel von $\text{Si} - 2_p$ für $\hbar\omega = 130$ (110) eV bei einer BE von 100 eV kinetische Energien von 30 (10) eV, bezogen auf E_F , bzw. von 25 (5) eV, bezogen auf E_{VAC} . Dies führt zu Austrittstiefen von etwa 5 (12 – 25) Å (79).

Durch Wahl geeigneter Anregungsenergien lässt sich somit die OF – Empfindlichkeit von Photoemissionsmessungen variieren. Dies sei an Spektren des $\text{Si} - 2_p$ – Rumpfniveaus bei $\theta_{\text{Au}} = 1\text{ML}$ und Anregungsenergien von 130, 120 und 110 eV in Abb. 4.2 demonstriert. Die unterschiedlichen Linienformen sind auf einen gegenüber dem Volumen zu höheren BE verschobenen OF – Anteil zurückzuführen, wie noch diskutiert wird.

Abb. 4.2:



$\text{Si} - 2_p$ – Rumpfniveauspektren nach Untergrundabzug bei verschiedenen Anregungsenergien (eingblendet), $\theta_{\text{Au}} = 1\text{ML}$

Im Festkörper werden die durch am Atomort hochlokalisierte Wellenfunktionen beschreibbaren Zustände als Rumpfniveaus bezeichnet ⁽⁸⁰⁾. Rumpfniveaus nehmen nicht direkt an chemischen Bindungen teil, doch ist das elektrostatische Potential am Rumpfort abhängig von der chemischen Umgebung. Aus Messungen von BE der Rumpfniveaus lassen sich Rückschlüsse auf Eigenschaften ziehen, die das Potential am Atomort beeinflussen, wie etwa Ladungstransfer in polarisierten Bindungen ⁽⁸⁹⁾.

Diese Form der Spektroskopie wurde häufig zur Untersuchung reiner und adsorbatbedeckter OF eingesetzt. Theorien existieren insbesondere für Metalle ^(82,84,85,88,90,91).

Mit der Photoemission gemessene Bindungsenergien sind Differenzen der Gesamtenergie E des Systems in Abhängigkeit von der Anzahl N der Elektronen ⁽⁸²⁾. Dies lässt sich aufspalten in OF – und Volumen (Index VOL) – Anteil ^(84,86). Die BE – Verschiebung ΔBE eines OF – Rumpfniveaus ist folgendermassen darstellbar ⁽⁸⁴⁾ :

$$\Delta BE^{OF} = (E^{OF}(N-1) - E^{OF}(N)) - (E^{VOL}(N-1) - E^{VOL}(N)) \quad (4.1)$$

BE – Verschiebungen durch Änderungen der elektronischen Umgebung lassen sich beschreiben als Verschiebungen im Anfangszustand (ΔBE^i) und Endzustand (ΔBE^f). ^(86,103) :

$$\Delta BE = \Delta BE^i + \Delta BE^f \quad (4.2)$$

ΔBE^i wird verursacht durch Änderungen des elektrostatischen Potentials am Rumpfort, hervorgerufen durch geänderte Koordination, chemische Bindung(en) und Elektronenkonfiguration ⁽⁹²⁾. ΔBE^f ist Folge einer geänderten Abschirmung des Photoelektronenloches (Relaxation, "final state screening" ⁽⁸³⁾). Beide Terme können sich gegenseitig teilweise aufheben ⁽⁹⁷⁾.

Die Änderung des elektrostatischen Potentials lässt sich aufspalten in einen intraatomaren, lokalen, kurzreichweitigen und einen interatomaren, langreichweitigen Anteil ⁽⁸³⁾:

$$\Delta BE^i = \Delta BE^{intra} + \Delta BE^{MAD} \quad (4.3)$$

Der kurzreichweitige Term rührt von Änderungen der Valenzladungsdichte, etwa durch Ladungsübertrag an Nachbaratome ⁽⁸⁰⁾, her. Bei Adsorbatsystemen mit überwiegend intraatomarem Anteil an ΔBE^{OF} (zB. Si(111)/O₂) erwies sich die Verschiebung als direkt proportional zur Anzahl gebundener (O -) Atome (ΔBE^{OF} : +0.9 eV/Si-O, +1.8 eV/Si-O₂, +2.6 eV/Si-O₃, +3.5 eV/Si-O₄, ⁽⁸⁹⁾).

Der langreichweitige Term wird hervorgerufen durch die Beiträge der anderen Atomrümpfe und deren e zum elektrostatischen Potential, dem sogenannten Madelung - Term ΔBE^{MAD} , ⁽⁸³⁾. Dieser ist aufgrund unterschiedlicher Koordination und Ladungsdichteverteilung auch an unrekonstruierten OF verschieden vom entsprechenden Volumenterm. ΔBE^{MAD} ist besonders bei polaren oder ionischen OF (zB. GaAs ⁽⁸⁷⁾) von Bedeutung ^(83,103).

Der Endzustandsterm unterscheidet sich deutlich bei Metallen

(metallische Abschirmung) und Halbleitern oder Isolatoren (dielektrische Abschirmung) (89).

Aufgrund der beweglichen Leitungselektronen ist die Abschirmlänge in Metallen in der Grössenordnung eines Atomabstandes (80), so dass ein Metallatom der OF dank der sehr wirksamen metallischen Abschirmung nur wenig von einem benachbarten Rumpfloch beeinflusst wird (84), die metallische Abschirmung senkt zudem die Endzustandsenergie (97).

In Halbleitern hingegen sind die Debye - Abschirmmlängen bei mittleren Dotierungen (etwa 10^{15} cm^{-3}) in der Grössenordnung von etwa 1000 Gitterkonstanten (59), worin auch die Ursache für das Auftreten einer Bandverbiegung nahe der OF liegt. Aufgrund der grossen Abschirmlänge existiert keine Elektroneutralität in den Gitterebenen senkrecht zur OF mehr, ein Rumpfloch oder ein Valenzladungstransfer wird wesentlich schlechter abgeschirmt als in Metallen und ΔE^{OF} kann qualitativ als Mass für den Ladungsübertrag dienen (80) (der ΔE^{intra} - Term spielt eine grössere Rolle in ΔE).

Relaxationsterme von OF - und Volumenatomen sind nicht notwendig identisch (90). Bei Metallen lassen die energetisch schmalen Leitungsbanden an der OF auf dort weniger ausgeprägte Lochabschirmung schliessen, der Beitrag zur BE - Differenz zwischen OF - und Volumen - Rumpfniveaus ist jedoch gering (90). Die dielektrische Abschirmung an Halbleiter - OF ist wegen der geringeren Koordination geringer als im Volumen, wodurch scheinbar höhere Rumpfniveau - BE an der OF gemessen werden.

Rumpfniveaulinien weisen in metallischen Systemen einen zu höheren BE verbreiterten sog. Doniach - Sunjich - Lineshape ⁽¹⁰²⁾ auf, hervorgerufen durch e - Loch - Paarbildung an der Fermikante.

OF - empfindliche Rumpfniveaumessungen gestatten zudem die Ermittlung der Anzahl äquivalenter Atome an OF, wie in der Diskussion der Messergebnisse gezeigt wird.

Rumpfniveau - Messungen in Metall - Halbleiter - Systemen wurden mit Bindungspolaritäten ⁽⁹⁸⁾ bzw. mit Ladungstransfer vom Metall zum Si ^(69,95,100), Ladungstransfer in metallische Silizidbänder ^(93,94), schichtdickenabhängiger Zusammensetzung von Siliziden ⁽⁹⁹⁾ oder Metall - Si - Legierungen ⁽¹⁵⁵⁾ und Änderungen der elektronischen Konfiguration durch Bildung metallischer Silizidbildungen ⁽¹⁰¹⁾ interpretiert.

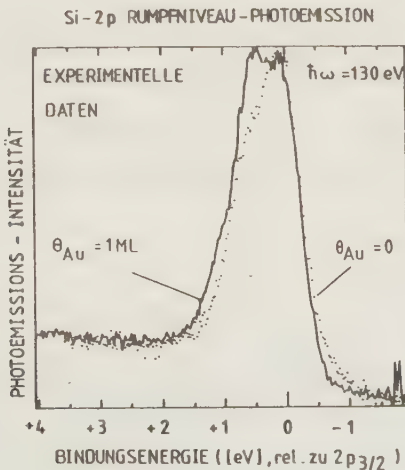
Obwohl aus Rumpfniveau - Messungen Informationen über Grenzflächen zwischen Si und Metall oder Silizid gewonnen wurden, bewegt sich das Verständnis der Mechanismen, die für Rumpfniveau - BE - Verschiebungen in Metall - Halbleiter - Systemen verantwortlich sind, auf einem eher qualitativen Niveau ⁽⁷⁶⁾.

4.1b : Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Bei den Bedeckungen 0.5, 0.8 und 1 ML ($\sqrt{3}$), 1.5 ML ($\sqrt{3} + 6 \times 6$) sowie von der reinen Si(111)7x7 - OF wurden mit einer Anregungsenergie von 130 eV oberflächenempfindliche Si - 2p - Rumpfniveaumessungen vorgenommen. Spektren für $\theta_{Au} = 0$ und 1 ML sind in Abb. 4.3 gezeigt.

Das unbearbeitete Spektrum besteht aus der Überlagerung von OF - und Volumen - Anteilen des gesamten Spin - Bahn - aufgespaltenen ^{72}Si - 2p - Signals. Um zu überschaubaren Daten zu gelangen, wurde in einem numerischen Rechenprogramm ⁽¹³⁾ zunächst der Si - $2p_{3/2}$ - Anteil ("Spin - Bahn - Zerlegung") und der Streuuntergrund abgetrennt. Dabei

Abb. 4.3 :



Oberflächenempfindliche Si - 2p - Rumpfniveauspektren
 $\theta_{Au} = 0$ (Si(111)7x7) und 1 ML

wird angenommen, dass sich die $2p_{1/2}$ - und $2p_{3/2}$ - Anteile lediglich in ihrer Intensität und BE unterscheiden.

Als Eingabeparameter dienen das Intensitätsverhältnis $\frac{I_{3/2}}{I_{1/2}} = B$ sowie

die Spin - Bahn Aufspaltung ΔLS . Letztere lässt sich aus volumenempfindlichen Spektren erhalten. In den Entfaltungen wurden Werte von $\Delta LS = 0,58 \pm 0,02$ eV verwendet, was gut mit Literaturwerten (72) übereinstimmt. B beträgt im Grundzustand theoretisch 0,5, experimentell lassen sich Abhängigkeiten von der Endzustandsenergie (89) beobachten. Daher wird B bei vorgegebenem ΔLS variiert. Die Wahl eines falschen Wertes ergibt Oszillationen im monoton steigenden Streuuntergrund auf Seiten höherer BE. Von der erhaltenen Si - $2p_{3/2}$ - kurve wird noch der Sekundärelektronen - Untergrund subtrahiert. Der Untergrund besteht aus gestreuten e aus dem Valenzband (U_{VB}) und aus Streuelektronen aus den Rumpfniveaus selbst (U_{CL}). U_{VB} wird als Polynom zweiten Grades angenähert, U_{CL} lässt sich im Bereich der direkt angeregten Rumpfniveau - e als proportional zum Integral der Fläche der Energieverteilung $N(E)$ als Funktion der unteren Grenze darstellen (13) :

$$U(E) = a \cdot (E_{MAX} - E) + b \cdot (E_{MAX} - E)^2 + c \cdot \int_E^{E_{MAX}} N(E) dE \quad (4.4)$$

Hierbei erfolgt eine neue Skalierung der Energie, der Spektrenbeginn bei hoher kinetischer Energie (rechts im Spektrum) wird zu $E = 0$ gesetzt.

Die beschriebene Spin - Bahn - Zerlegung ist in Abb. 4.4 gezeigt.

Das in der $2p_{3/2}$ - Linie enthaltene Rauschen rührt vom Abzug einer glatten Kurve von den experimentellen Daten im Rechenprogramm.

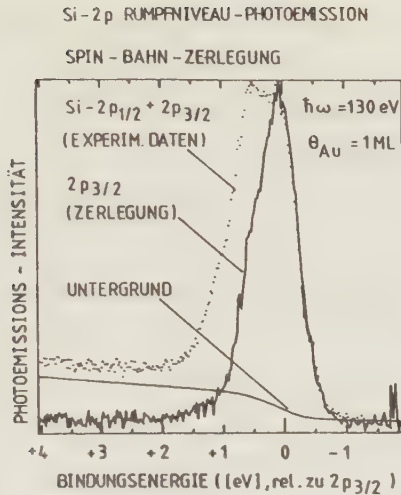


Abb. 4.4 : Spin — Bahn — Zerlegung der Spektren

Experimentelle Daten, Untergrund und Entfaltung ($\text{Si} - 2p_{3/2}$)

Das derart erhaltene $\text{Si} - 2p_{3/2}$ — Signal lässt sich in einem Rechenprogramm zur Liniensimulation ("Fit") in Volumen — und OF — Anteile zerlegen.

Sofern eine OF vor Adsorption genau ein gegenüber der Volumenlinie verschobenes Signal aufweist, und nach der Adsorption ebenfalls genau ein Signal, das auf der BE — Skala auf der anderen Seite der Volumenlinie liegt, lässt sich die Form der Volumenlinie durch Überlagerung beider Kurven nach Kompensation einer eventuellen Änderung der Bandverbiegung erhalten.

Damit entfällt eine Komponente aus der Menge der bei Kurvenanpassungen zu variierenden Parameter.

Die $\text{Si}(111)7\times 7$ - OF ist jedoch keine derart "ideale" OF, die komplizierte Rekonstruktion bedingt das Auftreten mehrerer, zu beiden Seiten der Volumenlinie verschobener OF - Anteile (75,90).

Ein Versuch das Signal dieser OF zu simulieren, wurde nicht vorgenommen, die Möglichkeit einer unzweifelhaften Simulation dieses Spektrums mit den derzeitigen Informationen wird angezweifelt (110).

Daher lässt sich keine "Oberflächenrumpfniveau - Verschiebung" (surface core level shift) durch Au - Adsorption angeben, sondern lediglich die BE der OF - Linie(n) gegenüber der Volumenlinie.

Als Energie - Nullpunkt dient im folgenden die BE der Volumenlinie, Änderungen der Bandverbiegung (Abschn. 4.2) werden der Übersichtlichkeit halber hier nicht gezeigt.

Ein Vergleich der unbearbeiteten Rohdaten sowie der entfalteten $2p_{3/2}$ - Linien (Abb. 4.3 und 4.5) zeigt deutlich eine Intensitätszunahme auf Seiten höherer und - Abnahme auf Seiten niedrigerer BE nach Bildung der $\sqrt{3}$ - Struktur.

Sowohl die Rohdaten als auch die Spin - Bahn -- zerlegten Spektren der gemessenen Bedeckungen der $\sqrt{3}$ - Phase sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch (Abb. 4.6), selbst bei $\Theta_{\text{Au}} = 1.5 \text{ ML } (6\times 6 + \sqrt{3})$ lassen sich keine Abweichungen erkennen. Dies lässt vermuten, dass ein lokaler kurzreichweitiger Effekt für das Zustandekommen der Spektren nicht als dominanter Faktor zutage tritt bzw. eine Kompensation mehrerer Effekte erfolgt.

Abb. 4.5 :

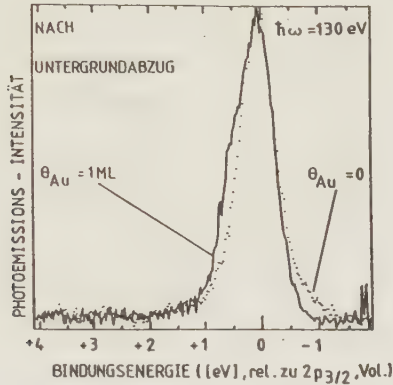
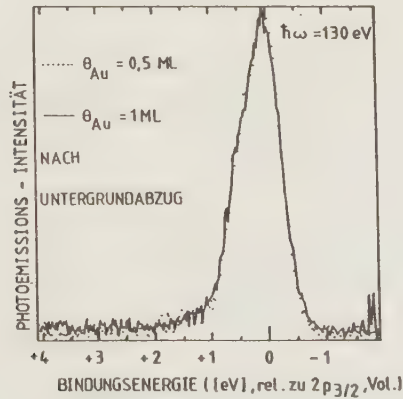
Si - $2p_{3/2}$ RUMPFNIVEAU - PHOTOEMISSIONSi - $2p_{3/2}$ - Zerlegungen, $\theta_{Au} = 0$ (Si(111)7x7) und 1 ML ($\sqrt{3}$)

Abb. 4.6 :

Si - $2p_{3/2}$ RUMPFNIVEAU - PHOTOEMISSIONSi - $2p_{3/2}$ - Zerlegungen für $\theta_{Au} = 0.5$ und 1 ML

Nachfolgend sei die Auftrennung in Volumen – und OF – Anteile beschrieben.

Als Parameter stehen experimentelle (Gauss –) Verbreiterung, Lebensdauerverbreiterung (Lorentz – Verbreiterung ⁽²⁸⁾), Linienasymmetrie, Intensitäten und Energien zur Verfügung. Zudem lässt sich Restuntergrund (Polynom zweiten Grades) abziehen.

Die experimentelle Auflösung lässt sich bei Kenntnis der Lorentz – Verbreiterung (etwa 200 meV ⁽⁷²⁾) aus der Bestimmung der Halbwertsbreite des mit $\hbar\omega = 110$ eV volumenempfindlich gemessenen Si – 2p – Signals der sauberen OF abschätzen. Für OF – und Volumen – Anteil des Si – 2p_{3/2} – Signals werden jeweils gleiche Linienformen (Asymmetrie, Lebensdauerverbreiterung) angenommen. Diese Vorgangsweise wird für Übergangsmetalle als zutreffend angesehen ⁽¹⁰³⁾. Sie ist jedoch a priori nicht zu rechtfertigen, es müssten die Übergangsmatrixelemente bekannt sein.

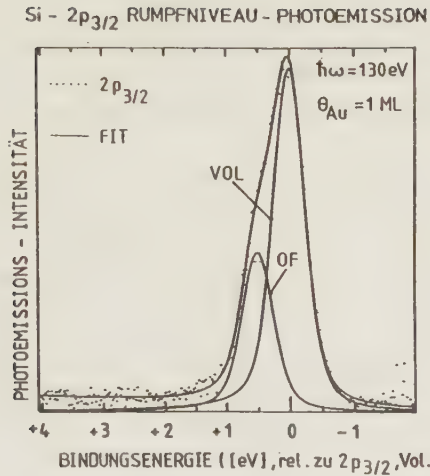
Als freie Parameter verbleiben Anzahl der Signale, deren Intensitäten und Energien.

Aufgrund der beobachteten Bedeckungsunabhängigkeit sowie der Linienform der Spektren wurde für den Fit zugrundegelegt, dass innerhalb der Auflösung ein OF – Anteil detektierbar ist.

Die Kurvenanpassung sowie die zugrundeliegenden Parameter ("Fitparameter") sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

Es ergibt sich ein Verhältnis von $\frac{I_{OF}}{I_{VOL}} = R = 0.31$.

Abb. 4.7 :



Zerlegung des Si - $2p_{3/2}$ - Signals in Oberflächen - und Volumenanteil
("Fit")

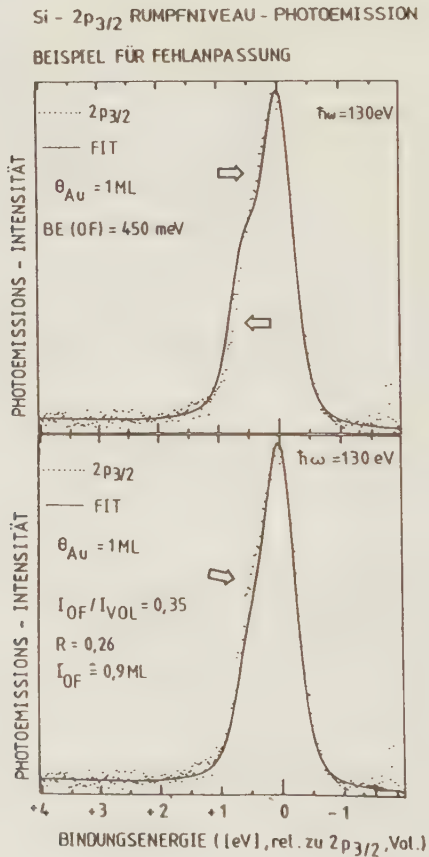
<u>Feste Parameter</u>	<u>Volumen —</u>	<u>OF —</u>
	<u>Anteil</u>	<u>Anteil</u>
Exp. Gaussverbrei-		
terung (FWHM, meV)	450	450
Lorentzbreite		
(FWHM, meV)	210	210

Fitparameter

Intensität		
(rel. Einheiten)	1	0.45
Bindungsenergie		
(meV)	$\equiv 0$	+ 495

Die Fehlergrenze der angegebenen Daten liegt bei $\leq \pm 10\%$ für den Fit. Änderungen der Parameter Intensität und/oder Energie in dieser Größenordnung sind als Fehlanpassungen erkennbar, wie in Abb. 4.8 gezeigt.

Abb 4.8 :



Beispiele für Si - $2p_{3/2}$ - Fehlanpassungen.

Vom in Abb. 4.7 gezeigten Fit abweichende Daten sind wie die Gebiete der Fehlanpassungen eingeblendet bzw. gekennzeichnet.

Eine merkliche Doniach — Sunjich — Linienform tritt nicht zutage, was auf die geringe Zustandsdichte an der Fermikante zurückzuführen sein dürfte.

Aufgrund der "Nichteindeutigkeit" des Signals sind auch Fits mit mehreren OF — Anteilen denkbar, wie in Abb. 4.9 gezeigt.

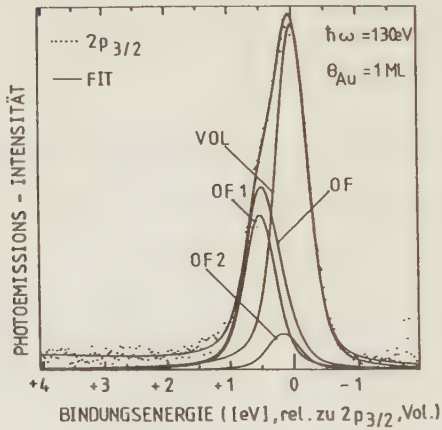
Das Vorhandensein zweier OF — Anteile hätte bedeckungsabhängige Linienformen ergeben sollen, sofern es sich um Signale aus $\sqrt{3}$ — und fehlgeordneten Bereichen handelte. Dies soll noch diskutiert werden.

Mit Hilfe eines unten vorgestellten Modells lassen sich relative Intensitäten von OF — Anteilen abschätzen, wenn man auf Plätzen unterschiedlicher lokaler Umgebung unterschiedliche BE annimmt. Für ein gegebenes Strukturmodell (Abschn. 5.2) der $\sqrt{3}$ liessen sich jedoch nicht Verhältnisse zweier spezifischer Sorten an Si — Atomen der OF erhalten, die einen mit der Entfaltung übereinstimmenden Fit ermöglichten.

Mit zwei OF — Anteilen in der $\sqrt{3}$ — Struktur hätte sich eventuell eine Interpretationshilfe bei der Aufstellung eines Strukturmodells ergeben.

Eine derartige detektierbare Dominanz lokaler Effekte hätte jedoch die Bedeckungsunabhängigkeit der Spektren trotz bedeckungsabhängiger OF — Topologien und möglichen nichtidentischen lokalen chemischen Si — Umgebungen noch weniger verständlich erscheinen lassen (insbesondere im Vergleich der Bedeckungen $\Theta_{\text{Au}} = 0.5$ und 1 ML).

Abb. 4.9 :

Si - $2p_{3/2}$ RUMPFNIVEAU - PHOTOEMISSION

Zerlegung des Si - $2p_{3/2}$ - Signals in einen Volumenanteil und zwei OF - Anteile (Vol, OF1, OF2, OF = OF1 + OF2).

<u>Feste Parameter</u>	<u>Vol</u>	<u>OF1</u>	<u>OF2</u>
Exp. Gaussverbrei-			
terung (FWHM, meV)	450	450	450
Lorentzbreite			
(FWHM, meV)	210	210	210
<u>Fitparameter</u>			
Intensität			
(rel. Einheiten)	1	0.45	0.1
Bindungsenergie			
(meV)	≡ 0	+ 490	+ 60

Im folgenden dient die Kurvenanpassung mit einem OF – Anteil (Siehe Abbildung 4.7) als Diskussionsgrundlage.

Die Bedeckungsunabhängigkeit lässt, wie erwähnt, einen lokalen Valenzladungsübertrag in Au – Si – Bindungen als dominierenden Faktor bei der Festlegung der OF – Rumpfniveau – BE wenig plausibel erscheinen bzw. als solchen nicht erkennen.

Der experimentelle Befund lässt sich möglicherweise mit einer Kompensation gegenläufiger Effekte deuten.

Die durch die Rekonstruktion der OF und durch die Au – Si – Wechselwirkungen bedingte Ladungsdichteverteilung an der OF zeichnet für ein geändertes elektrostatisches Potential am Ort aller Si – Rumpfniveaus verantwortlich. Die lokalen Umgebungen der Si – Atome sind entweder im Rahmen der experimentellen Auflösung bei gegebenem Fehlordnungsgrad äquivalent (dies wäre auch mit dem Triplet – Modell vereinbar, da alle Si – OF – Atome nahezu äquivalente Au – Umgebungen haben), oder lokale Unterschiede der kernnahen Valenzladungsdichte (ΔE^i – Term) und Lochabschirmung (ΔE^f – Term) sind gegenläufig, was zu einer Spezies experimentell detektierbarer Si – OF – Atome führt.

Bei den verschiedenen Bedeckungen sind verschieden grosse $\sqrt{3}$ – Flächenanteile der OF zu erwarten, bei 0.5 ML sollten daneben grosse fehlgeordnete (8×2) Bereiche mit insgesamt geringerer, möglicherweise uneinheitlicherer Au – Bedeckung vorliegen. Diese müssen aus Intensitätsgründen zu den Si – 2p – Rumpfniveau – Messungen merklich beitragen.

Da Au elektronegativer ist als Si ⁽⁹⁶⁾, könnte in Au — Si — Bindungen eine Verlagerung des Valenzladungsschwerpunktes hin zu Au erfolgen (polarisierte Bindung). Dies führt zu stärker polarisierten Si — Atomen auf ($\sqrt{3}$ —) Flächen höherer Au — Dichte und möglicherweise zu höherer Si — Rumpfniveau — BE (ΔE^i — Term). Die Kompensation von Unterschieden könnte durch mehrere Effekte bewirkt worden sein.

Auf Bereichen höherer Au — Dichte könnte eine wirksamere Lochabschirmung vorliegen, wodurch eine Verringerung von BE — Differenzen erfolgt.

Eine andere Möglichkeit zumindest einer Nivellierung unterschiedlicher Anfangszustandseffekte bestünde in der Wechselwirkung benachbarter Si — Atome, wobei durch die Wechselwirkung benachbarter positivierter Zentren Si "scheinbar elektronegativer" würde ⁽⁵¹⁾. Dieser Effekt sollte auf weniger dicht mit Au bedeckten Flächen weniger stark in Erscheinung treten.

Die Bindungen von direkt an Au gebundenem Si mit Atomen der zweiten Lage könnten unter Ladungstransfer (Valenzladungsschwerpunkts — Verschiebung) Si(Lage 2) $\rightarrow$ Si(Lage 1) in Richtung OF — Atom polarisiert werden ⁽⁵¹⁾, was ΔE^i — Effekte allgemein gegenüber hypothetischen AuSi — Molekülen verringern würde.

Unterschiedliche Dichte gleichnamig polarisierter Atome lassen unterschiedliche Madelung — Terme auf $\sqrt{3}$ — und 8×2 — Bereichen möglich erscheinen. Steigende Bedeckung mit elektronegativerem Adsorbat führt zu steigender Anzahl gleichsinnig polarisierter OF — Atome, die OF — Gitterenergie sinkt. Hierdurch könnte ebenfalls eine eventuell durch Ladungsschwerpunkts — Verschiebungen von Si zu Au höhere

Si — Rumpfniveau — BE auf dichter durch Au besetzten Flächen herabgesetzt werden.

Fehlordnungsbedingte Signalverbreiterungen von 8×2 — Signalen

($\Theta_{\text{Au}} = 0.5$ ML) sowie von $\sqrt{3}$ — Signalen insbesondere bei $\Theta_{\text{Au}} = 0.8$ und 1 ML könnten ebenfalls zum experimentellen Befund (keine Detektion spezieller Sorten OF — Atome) beigetragen haben, es resultiert ein einziges "Mittelwert" — Signal.

Fehlende Unterschiede in Signalform und BE zwischen $\Theta_{\text{Au}} = 0.5$ und 1 ML erscheinen jedoch allein aufgrund dieses Effektes nicht unbedingt plausibel.

Die Si — Rumpfniveaumessergebnisse bleiben bis zu 1.5 ML ($\sqrt{3} + 6 \times 6$) im Rahmen der experimentellen Auflösung und der Statistik unverändert.

Sollte in der 6×6 — Struktur der überwiegende OF — Anteil hinsichtlich der ($\sqrt{3}$ —) Struktur (LEED) und der elektronischen Eigenschaften weitgehend unverändert bleiben, wäre dieses Ergebnis zu erwarten. Das unspezifische Si — $2p$ — Signal lässt jedoch hierüber keine Aussage zu.

Aus der Intensität von Rumpfniveau — Signalen lässt sich eine Abschätzung über die Anzahl äquivalenter Oszillatoren treffen.

Eine hierzu erforderliche Gleichung für geordnete Systeme lässt sich aus dem Modell der diskreten Atomlagen ^(79,81) ableiten.

Die mittlere freie Weglänge l von e in Festkörpern ist bei RT durch inelastische $e - e$ — Stöße beschränkt. Das ungestreute Photoelektronensignal erfährt hierdurch eine der Weglänge z proportionale exponentielle Dämpfung. Damit erfolgt eine Beschränkung der Informationstiefe.

Die Eindringtiefe des Lichts ist gross gegen l , so dass in allen Tiefen z gleiche Zahl angeregter Photoelektronen angenommen werden darf. In allen Tiefen werde der gleiche Übergang betrachtet, die Flachendichte aller Netzebenen senkrecht zur OF sei gleich, ihr (mittlerer) Abstand in Richtung senkrecht zur OF sei d_1 .

Die Intensität der i - ten Atomlage unterhalb der OF ($i = 1$) im Signal beträgt :

$$I_i = I_1 \cdot e^{-d_1/l}, \quad i > 1, \text{ ganze Zahl} \quad (4.5)$$

Die gesamte Emission ergibt sich zu :

$$I_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{\infty} I_i = I_1 \cdot (1 - e^{-d_1/l})^{-1} \quad (4.6)$$

Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Photoemissionswahrscheinlichkeit aus einem Rumpfniveau umgebungsunabhängig ist.

Mit der Beschränkung, die OF weise die maximale Besetzung Θ eines Monolagenäquivalentes, bezogen auf die Besetzungsdichte der gleichen Netzebene im Volumen, auf, ergibt sich der Anteil I_j spezieller OF - Atome in Einheiten eines Monolagenäquivalentes Θ_j zu :

$$I_j = \Theta_j \cdot I_1 \quad (4.7)$$

(wobei $\sum_j \Theta_j = 1$)

Mit dem Verhältnis

$$R_j = I_j / I_{\text{tot}} \quad (4.8)$$

folgt :

$$R_j = \Theta_j \cdot (1 - e^{-d_j/l}) \quad (4.9)$$

Die Austrittstiefe von Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von etwa 25 eV (Si - 2p, $h\nu = 130$ eV) beträgt für Si(111) $4,5 \text{ \AA}$ ⁽⁷⁹⁾. Dem Fit (Abb. 4.7) lässt sich $R = 0,31$ entnehmen. Der mittlere Netzebenenabstand senkrecht zur OF bei Si(111) beträgt $1,57 \text{ \AA}$ und wird näherungsweise auch für den Si(111)/Au - $\sqrt{3}$ - OF - Bereich unverändert übernommen. Dies ergibt

$$\Theta = 1,05$$

Im Rahmen der Messgenauigkeit ist dies im vorliegenden Fall mit

$$\Theta = 1 \text{ ML gleichzusetzen.}$$

Die OF - empfindlichen Messungen der Si - $2p_{3/2}$ - Rumpfniveaus der Au - induzierten $\sqrt{3}$ - Rekonstruktion zeigen innerhalb der Auflösung einen um 500 meV gegenüber der Volumenlinie zu höheren BE verschobenen OF - Anteil, der mit einer Monolage für diese Messmethode äquivalenter Si - Atome interpretierbar ist.

Die Bedeckungsunabhängigkeit der Ergebnisse mit stets nur einem OF - Anteil lässt jedoch keinen Rückschluss auf ein Strukturmodell zu.

Rückschlüsse auf den Betrag des Ladungstransfers in polarisierten Bindungen sind möglich, wenn diese lokalen Ladungsdichteverchiebungen allein für die Änderung der Rumpfniveau — BE verantwortlich sind. Im vorliegenden Fall ist ein solcher Rückschluss nicht möglich. Die Richtung der BE — Verschiebung gegenüber dem Volumen lässt lediglich eine geringere Valenzladungsdichte am Ort der Si — Atome im Vergleich zum Volumen vermuten, was angesichts der grösseren Elektronegativität von Au (Au : 2.54, Si : 1.90, ⁽⁹⁶⁾) plausibel erscheint.

Zum Vergleich seien die entsprechenden Messergebnisse am System Si(111)/Ag — $\sqrt{3}$ ⁽¹³¹⁾ erwähnt.

In diesem System ist die $\sqrt{3}$ — OF ebenfalls durch genau einen OF — Anteil ausgezeichnet, der um 250 meV gegenüber der Volumenlinie zu höheren BE verschoben ist. Die Koexistenz von $\sqrt{3}$ — und unbedeckten 7x7 — Bereichen führt zu bedeckungsabhängigen Resultaten in Form einer Überlagerung zweier gegenüber den reinen Flächen ($\sqrt{3}$ und 7x7) unveränderten Rumpfniveau — Signalen im Koexistenzbereich. Die Autoren interpretieren dies mit dem Vorliegen einer (aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Ag und Si) positiv polarisierten Si — Spezies in der $\sqrt{3}$ — OF.

Ein interpretierender Vergleich der OF — Rumpfniveau — BE in beiden Systemen, etwa anhand der höheren Elektronegativität von Au (Au : 2.54, Ag : 1.93 ⁽⁹⁶⁾) soll aufgrund des experimentellen Befundes im System Si(111)/Au — $\sqrt{3}$ entfallen.

Die Au - $4f_{5/2}$ - und $4f_{7/2}$ - Rumpfniveaus sind mit BE von 84.02 bzw. 87.74 eV ⁽¹⁴³⁾ im Durchlassbereich des Monochromators TGM3 zugänglich. Ihre Intensität erwies sich jedoch bei den zugänglichen Photonenenergien als so gering, dass trotz Datenakkumulation keine brauchbare Statistik zu erzielen war.

Zusammenfassung der Oberflächen — empfindlichen

Si — 2p — Rumpfniveau — Messungen

OF — empfindliche Rumpfniveau — Messungen lassen eine Spezies an Si — Atomen der $\sqrt{3}$ — Oberfläche erkennen. Die Bindungsenergie der Si — $2p_{3/2}$ — Linie der Oberflächenatome ist gegenüber der Volumenlinie um 500 meV höher, was angesichts der höheren Elektronegativität von Au plausibel erscheint.

Aus relativen Volumen — und Oberflächen — Intensitäten lässt sich eine Monolage positiv polarisierter Si — Atome postulieren.

Wie jedoch die bedeckungsunabhängigen Ergebnisse trotz bedeckungsabhängiger OF — Topologien vermuten lassen, dürften nicht allein lokale Effekte (polarisierte Au — Si — Bindung) die Bindungsenergie der Si — 2p — Oberflächen — Rumpfniveaus festlegen. Abschirmung des Photoelektronenloches, Wechselwirkung benachbarter polarisierter Si — Atome, Oberflächengitterenergie und Polarisation von Bindungen der Si — Atome der Oberfläche zu nächsten Si — Atomlagen sind als mögliche Mechanismen ebenfalls in Betracht zu ziehen.

Unterschiedliche Ausprägung dieser Mechanismen auf Flächen verschiedener lokaler Bedeckung (und möglicherweise unterschiedlicher lokaler Au — Si — Wechselwirkungen) könnte in Form einer Kompensation unterschiedlicher, durch Valenzladungsverschiebungen in polarisierten Au — Si — Bindungen hervorgerufener, intraatomarer Anteile die Bedeckungsunabhängigkeit erklären.

Bei allen Bedeckungen ist auch der Fehlorderungsgrad der Oberfläche zu berücksichtigen, der zu einem verbreitertem gemittelten Signal geführt haben kann.

Bei der Aufstellung eines Strukturmodells können die Oberflächen — Rumpfniveau — Messungen keinen Hinweis liefern

4.2 : Volumenempfindliche Si - 2p - Rumpfniveau - Photoemission (Bandverbiegung) und Austrittsarbeit

4.2a : Grundlagen

OF - Zustände enthalten eine OF - Ladung, wodurch gleichsinnige Ladungsträger aus OF - nahen Bereichen in das Innere gedrängt, solche entgegengesetzten Vorzeichens aus dem Inneren angezogen werden. Die Dicke der entstandenen Raumladungsschicht beträgt grössenordnungsmässig eine Debye - Länge ⁽⁵⁹⁾. Das Fehlen von Leitungselektronen ergibt in Halbleitern daher tief in das Volumen reichende Raumladungsschichten, in welcher durch das sich ändernde Potential eine Bandverbiegung (Band Bending) auftritt ⁽⁷⁶⁾.

Für die Erzeugung einer Bandverbiegung in der Grössenordnung mehrerer Zehntel eV genügen bei Dotierungen um etwa 10^{17} cm^{-3} OF - Ladungen im Bereich von etwa 10^{12} cm^{-2} (entspricht etwa 1 Elementarladung pro 500 - 1000 OF - Atome) ^(117,107).

Unterschiedliche Flächen eines Halbleiters zeigen im allgemeinen unterschiedliche Rekonstruktionen, was zu unterschiedlichen OF - Zuständen und Bandverbiegungen führt ⁽¹²²⁾. So liegt die Valenzbandoberkante in der OF der Si(111)2x1 - Rekonstruktion um etwa 200 meV näher an der Fermikante als in der Si(111)7x7 - OF ⁽⁷²⁾. Die Fermienerie an der OF von Si(111)7x7 wird durch den (bei der 2x1 - OF nicht zu beobachtenden) metallischen OF - Zustand an E_F festgelegt, der die " E_F - pinnende" Oberflächenladung enthalte ^(72,123).

Es handelt sich dabei um ein schmales, halbgefülltes (daher "metallisches") Band ⁽¹²³⁾.

Hierzu sei angemerkt, dass eine ungerade Valenzelektronenzahl und damit ein halbgefülltes Band (metallische Oberfläche ⁽¹³⁹⁾) in der 7x7 - Einheitszelle allein aus dem Erhalt der Valenzelektronen zu folgern ist, wodurch noch keine OF - Ladung entsteht.

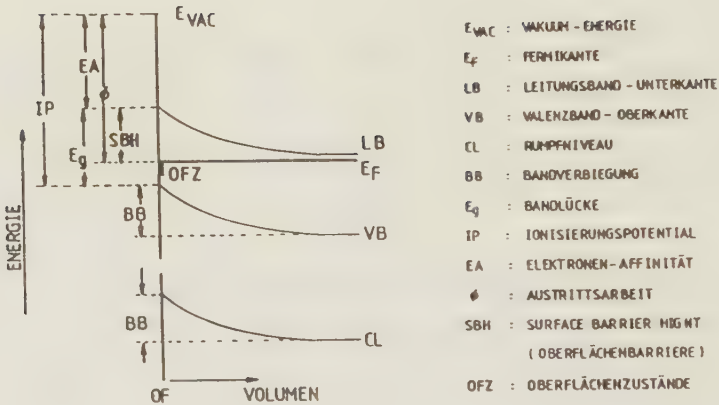
Abb. 4.10 zeigt ein Energiediagramm in der OF - Region eines n - Halbleiters mit ionisierten (negativ geladenen) Akzeptor - OF - Zuständen unterhalb der Fermikante. Diese Ladung wird durch die positive Raumladungszone (Verarmungszone an Majoritätsladungsträgern) unterhalb der OF ausgeglichen (Elektroneutralität).

Aus Abb. 4.10 lässt sich die Austrittsarbeit ablesen (n - Halbleiter) :

$$\phi = E_{\text{VAC}} - E_{\text{F}} = I + e \cdot |V_{\text{OF}}| - E_{\text{g}} + (E_{\text{F}} - E_{\text{LB}}) \text{VOL} \quad (4.10)$$

Der Term $(E_{\text{F}} - E_{\text{LB}}) \text{VOL}$ lässt sich aus der Dotierung erhalten. Im Ionisierungspotential I ist der OF - Dipol enthalten. Die Bandverbiegung wird bestimmt von der Ladung der OF relativ zum Volumen sowie von der Grösse der Dotierung. Bei mittlerer Dotierung (etwa 10^{15} cm^{-3}) beträgt die Tiefe der Raumladungszone etwa $1000 \text{ \AA}$, so dass Messungen der BE von Volumenzuständen im OF - nahen Bereich bei kinetischen Energien von 5 bis 100 eV (Austrittstiefen von etwa $5 - 25 \text{ \AA}$ ⁽⁷⁹⁾) gleiche Werte liefern ^(74,75)

Abb 4.10 :



Bandverbiegung und Austrittsarbeit, nach (66), am Beispiel eines n - Halbleiters mit ionisierten Akzeptor - Oberflächenzuständen.

Eine technologisch wichtige Konsequenz der Bandverbiegung ist die Schottky - Barriere ("n - type - SBH", vgl. Abb.4.10) bei Metall (Silizid) - Halbleiter - Kontakten. Die SBH ist die nötige Energie, um ein e von E_F (Metall) in das Leitungsband des Halbleiters an der Grenzfläche zu bringen. Ein vollständiges Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen erfordert die Kenntnis der Mikrostruktur der Grenzschicht (68). Da diese im allgemeinen nicht vorhanden ist, gehen Modelle von idealisierten mikroskopischen Zuständen oder von der makroskopischen Sicht aus (60).

In einem frühen Modell von W. Schottky wurde eine lineare Beziehung zwischen der SBH und der Differenz zwischen der Austrittsarbeit des Metalls (ϕ_M) und der Elektronenaffinität des Halbleiters (χ) vorgeschlagen (52,60,65) :

$$SBH = \phi_M - \chi \quad (n - \text{Halbleiter}) \quad (4.11)$$

Die Raumladungszone im Halbleiter entstehe durch den zum Ausgleich der unterschiedlichen Fermienergien nötigen Ladungsfluss an der Grenzschicht. Oberflächenzustände werden nicht in Betracht gezogen.

Dies wird in Metall – Halbleiter – Kontakten nicht beobachtet (65), sondern ist lediglich bei Metall – Isolator – Grenzflächen (ZnS, viele Oxide (60)) verwirklicht.

Zudem sind für die Anpassung der elektrochemischen Potentiale die Eigenschaften des Volumens in Betracht zu ziehen, während in der Austrittsarbeit noch der Oberflächendipol der reinen OF enthalten ist (53).

J. Bardeen (53) schlug ein anderes Modell zur Erklärung vor.

Der Halbleiter habe vor dem Kontakt eine hohe, bis zu E_F besetzte OF – Zustandsdichte. Ist die OF – Zustandsdichte ausreichend, um die zur Anpassung der elektrochemischen Potentiale nötige zusätzliche Ladung zu übernehmen, ohne dass sich dabei die von der Besetzungshöhe der OF – Zustände abhängige Lage der E_F an der Halbleiter – OF merklich verschiebt, ändert sich auch die Raumladungszone nicht merklich (das "Kontaktpotential" fällt in der Dipolschicht zwischen Halbleiter und

Metall ab, welche durch Verschiebungen der OF — Ladungen entsteht). Damit ist die SBH weitgehend unabhängig von ϕ_m und wird von den Eigenschaften der Halbleiter — OF bestimmt ("Fermi — level — pinning" durch intrinsische OF — Zustände, (117)).

Dieses Modell stelle für Halbleiter — OF die bessere Näherung dar (117). Es setzt jedoch den Erhalt der OF — Zustandsdichte der reinen OF unterhalb der Metallschicht voraus. Dies ist im Fall der Si(111)/Au($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° — OF aufgrund Au — induzierter Änderung der Rekonstruktion der OF nicht zu erwarten.

Das "intrinsische Pinning" lässt sich auch bei reinen Halbleiter — OF bei Dotierungsänderungen beobachten. So sind die SBH, die Austrittsarbeit sowie die "pinnende" OF — Zustandsdichte bei Si(111)2x1 im Dotierungsbereich von 10^{14} bis 10^{19} cm^{-3} unabhängig von Höhe und Art (p oder n) der Dotierung (129,19).

In späteren Modellen wurden spezifische Zustände an der Halbleiter — OF (bzw. der Grenzfläche) in der Bandlücke für die Festlegung der E_F an der OF betrachtet, etwa in den Halbleiter reichende, metallische Blochzustände des Metalls, die als Ladungsquellen und damit als "effektive Grenzfläche" wirken (57), metallinduzierte Zustände (54,63) bei reaktiven Metallen (Silizidbildung), sogenannte spezifische, lokale, von der mikroskopischen Wechselwirkung abhängige Grenzschichtzustände (65,67,70,82) und Defektzustände (61,62).

Der Einfluss eindiffundierter Atome auf die Bandverbiegung im OF – nahen Bereich wird ebenfalls diskutiert ⁽⁶⁷⁾. Es bilden sich lokale Defekt–zustände, Au auf substitutionalen Plätzen wirkt etwa als Akzeptor ⁽⁷⁰⁾ und bewirkt eine Verschiebung der E_F in Richtung Valenzband.

In vielen Fällen wurde innerhalb eines gewissen Bedeckungsbereiches eine konstante SBH beobachtet, was mit dem Modell der extrinsischen, in der effektiven Grenzschicht lokalisierten Grenzschichtzustände ⁽⁶⁶⁾ erklärt wurde. Ähnlich wurde die Beobachtung gedeutet, dass die "endgültige" SBH oft unabhängig von der SBH der reinen Substrat – OF ist ^(128,129).

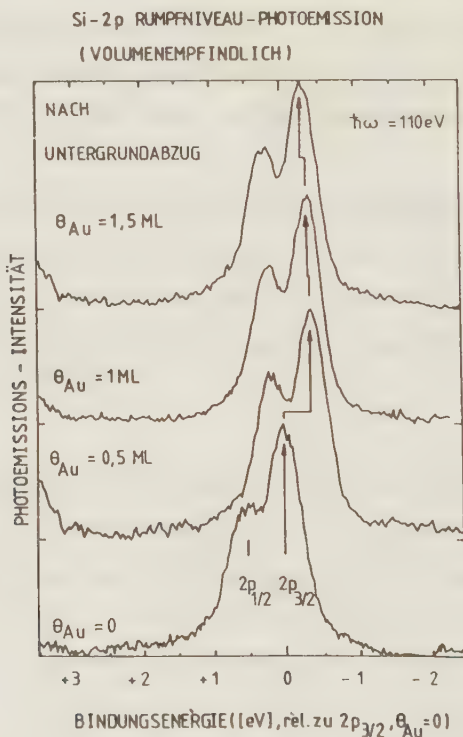
Eine geschlossene allgemeine Theorie existiert noch nicht, insbesondere nicht für reale, nicht atomar abrupte Grenzschichten ⁽¹⁵⁶⁾, allgemein anerkannt ist lediglich die Bedeutung der spezifischen Wechselwirkungen dort ⁽⁷⁶⁾. Übersichtsartikel finden sich etwa in ^(60,61,65 – 68,76,80).

Die Angabe der SBH erfolgt angesichts ihrer Bedeutung im elektrischen Kontakt, analog jener der (indirekten) Bandlücke von Si, nicht für einen bestimmten Wert von E , sondern als minimale Energiebarriere.

4.2b : Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die Änderung der SBH ist über die volumenempfindliche Messung der BE zugänglich (72,73). In der vorliegenden Untersuchung erfolgten die Messungen bei $\hbar\omega = 110$ eV, was bei Si - 2p zu Elektronen - Austrittstiefen von 12 - 25 Å (79) führt. Diese Messungen sind in Abb. 4.11 dargestellt.

Abb. 4.11 :



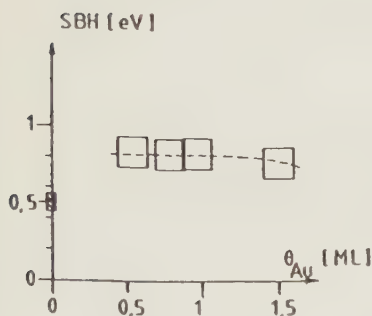
Volumenempfindlich ($\hbar\omega = 110$ eV) gemessene Si - 2p - Rumpfniveaus für Si(111)7x7 ($\theta_{Au} = 0$) sowie bei in der Abb. angegebenen Bedeckungen der $\sqrt{3}$ - Rekonstruktion sowie bei $\theta_{Au} = 1.5$ ML (6x6 + $\sqrt{3}$)

Anhand von Verschiebungen der Photoelektronen — Abrisskante bei 0 eV kinetischer Energie (bezogen auf $E_{\text{VAC,PROBE}}$) sind Änderungen der Austrittsarbeit detektierbar.

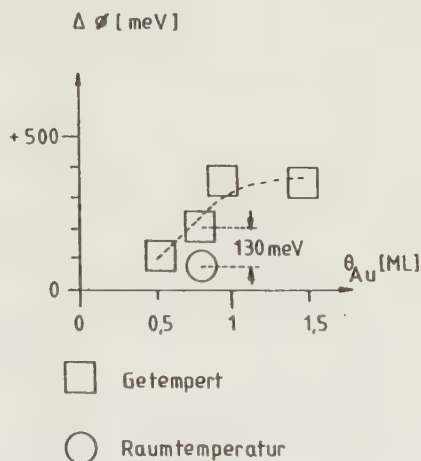
Abb. 4.12 zeigt den Verlauf der Änderungen der Austrittsarbeit und der SBH im Bereich $\theta_{\text{Au}} = 0 - 1.5$ ML nach dem Tempern.

Abb. 4.12 :

4.12a :



4.12b :



4.12 a: Verlauf der Änderung der SBH als Funktion der Au — Bedeckung, getempert. Si(111)7x7 ($\theta_{\text{Au}} = 0$) = 0.47 eV (siehe Text)

4.12 b: Verlauf der Austrittsarbeitsänderung ($\Delta \phi$) als Funktion der Au — Bedeckung nach dem Tempern, bei $\theta_{\text{Au}} = 0,8$ ML auch bei Raumtemperatur

Die Austrittsarbeit nimmt bei steigender Au - Bedeckung zu, oberhalb von 1 ML scheint Sättigung aufzutreten.

Die Änderung der SBH im Vergleich zur Si(111)7x7 - OF beträgt konstant im Bereich $\Theta_{\text{Au}} = 0.5 - 1 \text{ ML}$ ($\sqrt{3}$ - Bereich) 350 meV, es liegt eine Bandverbiegung in Richtung geringerer BE vor.

Aus Valenzbandmessungen lässt sich der Abstand der Valenzbandoberkante zur E_{F} an der OF von Si(111)7x7 zu 650 meV extrapolieren. Dies ergibt eine SBH von 0.47 eV, was gut mit Literaturangaben (0.43 eV⁽⁹²⁾, 0.46 eV⁽⁹¹⁾) übereinstimmt. Damit ergibt sich im Bedeckungsbereich 0.5 bis 1 ML der $\sqrt{3}$ - Rekonstruktion eine SBH von 0.82 eV, bei 1.5 ML (6x6 + $\sqrt{3}$) wird eine Barriere von 0.75 eV erhalten.

In einem einfachen Modell wird bei Adsorption einer elektronegativeren Spezies der Aufbau eines vom Substrat zum Adsorbat gerichteten OF - Dipols und damit eine Erhöhung der Austrittsarbeit postuliert⁽¹⁰⁾. Au ist elektronegativer als Si⁽¹⁷⁾.

Zwischen 0.5 und 0.8 ML entspricht der Verlauf von $\Delta\phi$ obigem Modell.

Bei konstanter Lage der Fermienergie in der Bandlücke an der Oberfläche spiegelt die Änderung der Austrittsarbeit Änderungen des OF - Dipols wieder^(10,66,105). Dies trifft für den Bereich 0.5 -

1 ML zu, der Bereich 0.8 - 1 ML ist aufgrund der einsetzenden Au - Agglomeration gesondert zu diskutieren.

Einen Hinweis liefert der Vergleich mit dem System Si(111)/Ag - $\sqrt{3}$.

Die Adsorption bei RT führt zu einem leichten Sinken der Austrittsarbeit (1 ML : $\Delta\phi = -0.3 \text{ eV}$), beim Tempern zur $\sqrt{3}$ - Rekonstruktion steigt die

Austrittsarbeit gegenüber der der Si(111)7x7 - OF an ($\Delta\phi = + 0.2$ eV) ⁽¹⁰⁾. Für die beobachteten Werte sollen nicht Änderungen der SBH verantwortlich sein.

Die Autoren stufen Ag als etwas weniger elektronegativer als Si ein und werten die Austrittsarbetsänderung bei Bildung der $\sqrt{3}$ - Überstruktur als Indiz für ein Strukturmodell, in welchem Ag zwischen den beiden obersten Si - Lagen eingebettet ist.

Die vorliegenden Messungen weisen bei Si(111)/Au - $\sqrt{3}$ auf einen anderen Mechanismus hin, bei 0.8 ML ist mit dem Tempern ein Anstieg der Austrittsarbeit um 130 meV verbunden.

Sollten in beiden Systemen die Vorzeichen der Änderungen der Austrittsarbeiten beim Übergang von der sauberen zur $\sqrt{3}$ -OF mit den Richtungen der Elektronegativitäts - Differenzen der beiden obersten Atomlagen koinzidieren, lässt sich für Si(111)/Au - $\sqrt{3}$ möglicherweise folgender Schluss ziehen : Das Tempern der bei RT ungeordneten OF führt zu einer Rekonstruktion, wobei Au auf der obersten Si - Atomlage gebunden wird. Bei RT wird im Bereich bis zu 1 ML keine vorherrschende Interdiffusion gefunden (Siehe Abschnitt 2.5), die Änderung der Austrittsarbeit beim Tempern könnte daher im wesentlichen durch die Änderung des Ordnungszustandes bedingt werden.

Der weitere Anstieg der Austrittsarbeit nach Einsatz der Au - Agglomeration könnte vor allem auf die anteilige Austrittsarbeit der Agglomerate zurückzuführen sein, da ab etwa 0.8 ML Au - Agglomeration in zweiter Atomlage zu überwiegen scheint.

In Verbindung mit den AES – Messungen lässt sich vermuten, dass bei $\Theta_{Au} = 1$ ML die Agglomerathäufigkeit gross sein muss, dies lässt auch das oberhalb der Monolagenbedeckung einsetzende 6x6 – Beugungsbild plausibel erscheinen (Ausbildung zur Detektion genügend grosser und geordneter Bereiche).

Der genaue Verlauf der Austrittsarbeit als Funktion der Au – Bedeckung lässt sich aus den wenigen Messpunkten nicht erhalten, die abrupt erscheinende Sättigung bei $\Theta_{Au} = 1$ ML dürfte ein Artefakt darstellen. Eine geringere Steigung der flächenintegral gemessenen Austrittsarbeit – Änderung mit Übergang in den Sättigungsbereich bei Annäherung an die Bedeckung von 1.5 ML wäre jedoch aufgrund des geringen Flächenanteils der Agglomerate (Siehe Abschnitt 2.5) verständlich.

Diese Aussage impliziert die Annahme, dass die lokale Austrittsarbeit auf von Agglomeraten unbedeckten Flächen unverändert bleibt, auch in der 6x6 – Struktur, wo Erhalt der $\sqrt{3}$ – Rekonstruktion auf von Agglomeraten unbedeckten Flächenteilen angenommen wird (Siehe Abschnitt 5.1).

Aus dem Wert der Austrittsarbeitänderung können keine weiteren Schlüsse gezogen werden.

Die Bedeckungsunabhängigkeit der Bandverbiegung im $\sqrt{3}$ – Existenzbereich (0.5 – 1 ML) trotz bedeckungsabhängiger Austrittsarbeit und OF – Domänentopologie lässt sich möglicherweise mit dem Modell der extrinsischen Grenzschichtzustände ⁽⁶⁶⁾ deuten. Dies würde implizieren, dass Änderungen der Bedeckung sowie die beobachteten Änderungen der

OF — Topologie im gemessenen Bedeckungsbereich keine Änderungen der lokalen chemischen Wechselwirkungen in der "effektiven" Grenzfläche (bzw. Grenzflächenregion) zwischen Si (Volumen) und der rekonstruierten Oberfläche(nregion) bzw. keine Änderungen der " E_F — pinnenden" Grenzschichtzustandsdichte ⁽⁹⁾ hervorrufen.

Zudem lässt sich vermuten, dass diese "effektive" Grenzschicht nicht mit der obersten Si — Atomlage identisch ist und bei den gegebenen Reaktionsbedingungen bereits ab $\theta_{Au} = 0.5$ ML vollendet ist.

Möglicherweise induzieren geringe, mit den vorliegenden Messmethoden nicht detektierbare, in eine nicht näher zu spezifizierende OF — Region inkorporierte Mengen an Au diese spezifischen Wechselwirkungen.

Au ist als sehr schnell in Si diffundierende Spezies ^(106,158) bekannt (reaktives Metall — Halbleiter — System ⁽¹⁴⁷⁾), was eine nicht atomar abrupte Grenzschicht ⁽¹⁴⁸⁾ und das Vorliegen extrinsischer Grenzschichtzustände ⁽¹⁴⁷⁾ denkbar erscheinen lässt.

Die Richtung der Bandverbiegung weist darauf hin, dass die extrinsischen Grenzschichtzustände negativ geladen sind und zu einer an e (in diesem Fall des n — Halbleiters Majoritätsladungsträgern) verarmten, positiven Raumladungszone im Volumen führen ⁽⁶⁶⁾

Bei der Deutung der volumenempfindlichen Si — 2p — Rumpfniveau — Ergebnisse mit bedeckungsunabhängiger Bandverbiegung wurde eine konstante Lage der E_F in der Bandlücke im Volumen vorausgesetzt.

Au wirkt in n — dotiertem Si als Akzeptor ⁽¹⁰⁶⁾. Eine (teilweise) Kompensation der n — Dotierung durch p — Dotierung bewirkt eine Verschiebung der E_F in der Bandlücke ^(141, 127), was bei konstanter SBH eine Änderung der Bandverbiegung ergibt.

Wie Berechnungen der Bandverbiegung in Si(111) als Funktion von Art und Höhe der Dotierung ⁽¹²⁹⁾ sowie Untersuchungen zur Löslichkeit von Au in Si ⁽⁴⁶⁾ zeigen, ist die Löslichkeit von Au in Si bei 650° C selbst in stark gittergestörten Substraten zu gering ($7.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), als dass mit der vorliegenden Messmethode (Informationstiefe 12 — 25 Å, Siehe Abschnitt 4.1a) eine solcherart hervorgerufene Änderung der Rumpfniveau — BE detektiert werden könnte (eine Änderung der BE von etwa 50 — 100 meV in etwa 20 Å Tiefe würde nach ⁽¹²⁹⁾ eine p — Dotierung von 10^{19} cm^{-3} erfordern, konstante SBH vorausgesetzt).

Eine etwaige Verschiebung der E_F im Volumen aufgrund bedeckungsabhängiger Eindiffusion von Au (in nicht in Form direkter Oszillatoren detektierbaren Mengen) würden die vorliegenden Messungen aufgrund der e — Austrittstiefe nicht zeigen.

Eine quantitative Deutung der Dimension der Änderung der SBH durch Au — Adsorption und $\sqrt{3}$ — Bildung entfällt, da hierfür eine geschlossene Theorie vonnöten wäre.

Es sei noch erwähnt dass der Wert und das Vorzeichen der Änderung der SBH bei der Einblendung der projizierten Si – Volumenbandstruktur in die Dispersionsdiagramme Verwendung fand.

Für das System Si(111)/Ag – $\sqrt{3}$ existieren ebenfalls Rumpfniveau – Messungen. Die Ergebnisse unterscheiden sich durch ihre Bedeckungsabhängigkeit von jenen für Si(111)/Au – $\sqrt{3}$.

In mehreren Messungen wurde im Bereich bis zu einer ML nur eine geringe Verschiebung (< 100 meV ^(7,10,105)) festgestellt. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die SBH durch intrinsische Zustände (Bardeen – Modell) zustandekommt. Ein Ladungstransfer finde nur zwischen direkten Bindungspartnern (Ag und Si) statt ⁽¹⁰⁵⁾, es erfolgt keine Ladungsneuverteilung zwischen OF und Volumen (in eventuelle adsorbatinduzierte Zustände) und damit keine geänderte Bandverbiegung.

Zu völlig abweichenden Resultaten gelangen S. Kono et. al. ⁽¹³¹⁾.

Es wurden Messungen bei sauberer 7x7 – OF, im Bereich, in dem zwei OF – Phasen ($\sqrt{3}$ und 7x7) koexistieren (LEED, ⁽¹¹⁸⁾), bei 0.66 ML ($\sqrt{3}$) und bei etwa 1.3 ML ($\sqrt{3}$ und Ag – Kristallite) vorgenommen.

Die Messergebnisse sowohl der OF – empfindlichen als auch der volumenempfindlichen Messungen im Zweiphasenbereich lassen sich durch Superposition der jeweiligen einphasigen OF fitten.

Die $\sqrt{3}$ – OF erzeugt eine Änderung der Bandverbiegung um 500 meV zu niedrigeren BE hin und lässt sich durch genau einen, um 250 meV zu höheren BE (im Vergleich zum Volumen) verschobenen OF – Anteil fitten.

Hieraus wird der Schluss gezogen, dass die Si(111)/Ag – $\sqrt{3}$ – OF negativ geladen ist (SBH) und dass genau eine Spezies Si an der OF existiere.

Aufgrund ihrer Ergebnisse vermuten die Autoren die Existenz der Struktur mit der kritischen Bedeckung von $2/3$ ML (in oberster Lage befindliche Ag — Adlage, Siehe Abschnitt 5.2). In diesem Modell ergäbe sich ohne OF — Ladung aus der Erhaltung der Valenzelektronenzahl eine metallische OF (ungerade Valenzelektronenzahl), mit einer negativen Ladung von einem Elektron pro $\sqrt{3}$ — Zelle eine gerade Valenzelektronenzahl, was mit dem halbleiterähnlichen Charakter der OF übereinstimme.

Eine vergleichbare Deutung (Lokalisation der " E_F — pinnenden" Ladung in der $\sqrt{3}$ — OF) erscheint in den vorliegenden Untersuchungen am System Si(111)/Au — $\sqrt{3}$ allein aufgrund bedeckungsunabhängiger SBH unwahrscheinlich. Daher wurde die Valenzelektronenzahl pro Einheitszelle für das Triplett — Modell in Abschnitt 3.2a allein aus dem Erhalt der Valenzelektronen angegeben.

Zusammenfassung der volumenempfindlichen Si - 2p - Rumpfniveau -

Messungen und der Untersuchungen der Austrittsarbeit

Die gemessenen Austrittsarbeitsänderungen sind (in Verbindung mit den AES - Ergebnissen) mit bevorzugter Adsorption unter Schichtaufbau ($\sqrt{3}$ - Wachstum) bis zu Goldbedeckungen von etwa 0.8 ML, ab da mit dominierender Au - Agglomeration auf $\sqrt{3}$ - Unterlage vereinbar. In der $\sqrt{3}$ - Phase ist Au - Adsorption auf der Si - Unterlage zu vermuten, es finden sich keine Hinweise auf eine Si - Au - Si - Sandwichtopologie.

Volumenempfindliche Messungen der Si - 2p - Rumpfniveau -

Bindungsenergie ergeben eine im Bedeckungsbereich 0.5 - 1 ML konstante Änderung der Bandverbiegung gegenüber der Si(111)7x7 - Oberfläche um 350 meV in Richtung zur Fermikante. Die für das Zustandekommen der Oberflächenbarriere (SBH) effektive Grenzschicht zwischen Volumen und rekonstruierter Oberflächenregion ist negativ geladen und nicht mit der obersten Si - Atomlage identisch.

Es wird vermutet, dass extrinsische (adsorbatinduzierte) Grenzschichtzustände die SBH festlegen. Diese Zustände könnten durch lokale chemische Wechselwirkungen in der effektiven Grenzschicht hervorgerufen werden. Diese Wechselwirkungen scheinen bis zu 1 ML keine Abhängigkeiten von Bedeckung und Domänentopologie der aktuellen Oberfläche aufzuweisen.

5. Strukturuntersuchungen

5.1 : Strukturuntersuchungen mittels Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Um die Interpretation der photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen zu erleichtern und darüber hinaus reichende Informationen über die Topologie der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - OF zu erhalten, wurden bei den Bedeckungen 0.5, 0.8 und 1 ML Beugungsbilder bei verschiedenen Primärenergien im Bereich von 44 – 100 eV aufgenommen.

Bei allen Bedeckungen dieser Untersuchung waren keine 7×7 - Beugungsreflexe zu detektieren. Dies spricht gegen $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - Inselwachstum mit ungestörten 7×7 - Domänen, wie es etwa beim System Si(111)/Ag - $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ erfolgt (125,131).

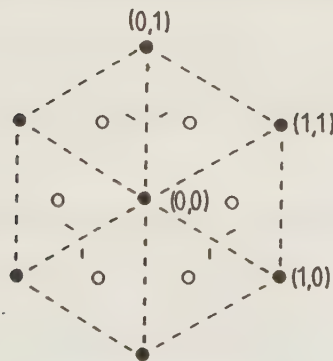
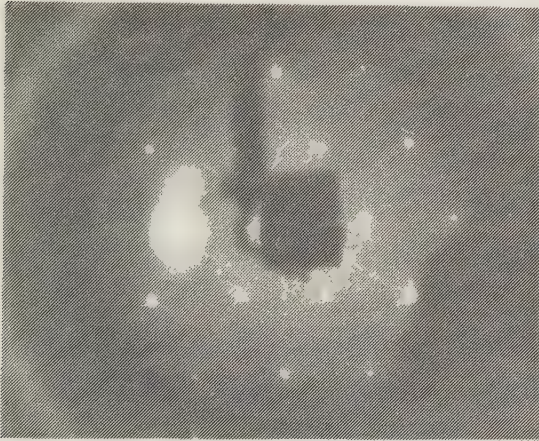
Schärfe und Intensität der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - Beugungsreflexe relativ zu jener der 1×1 - Reflexe weisen bei den hier untersuchten Bedeckungen von 0.5 – 1 ML keine merkliche Bedeckungsabhängigkeit auf, ebensowenig der Untergrund.

Die Beugungsbilder bei 0.8 und 1 ML sind identisch und unterscheiden sich von jenen bei 0.5 ML. Es erfolgt eine getrennte Behandlung.

Das Beugungsbild weist trigonale Symmetrie auf, dies kann durch das Vorliegen der jeweiligen Strukturen in drei um 120° gegeneinander gedrehten Domänen erklärt werden. Dieser Sachverhalt wird fortan nicht mehr im einzelnen diskutiert.

Abb. 5.1:

Beugungsbild bei $\theta_{\text{Au}} = 0.5 \text{ ML}$ und Primärenergie von 44 eV mit masstäblicher Skizze. In der Skizze sind nur die "intensiven" 8×2 - Streaks gezeigt (siehe Text).



- (1×1)
- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$
- STREAK
(„intensiv“)

5.1a : Si(111)/Au(8x2)

Abbildung 5.1 zeigt die Aufnahme eines Beugungsbildes bei $\theta_{\text{Au}} = 0.5 \text{ ML}$ und einer Primärenergie von 44 eV sowie die Skizze des Beugungsbildes.

Man erkennt zusätzlich zu den $\sqrt{3}$ – und 1×1 – Reflexen Beugungsintensitäten, die um 40 eV maximal sind und zu höheren Primärenergien hin abnehmen. Die Intensität der Zusatzreflexe ist wesentlich geringer als jene von $\sqrt{3}$ – oder 1×1 – Reflexen.

Anhand der Skizze in Abbildung 5.1 lässt sich das Beugungsbild verdeutlichen. Alle gedachten Verbindungslinien, die ein 1×1 – Hexagon (1×1 – Reflexe erster Beugungsordnung) begrenzen, enthalten in Linienrichtung diffuse Reflexe (sogenannte Streaks (111)) auf Achtelpositionen bezogen auf die Grundgitterreflexe, ebenso alle Linien, die die 1×1 – Reflexe erster Ordnung mit dem $(0,0)$ – Reflex verbinden (Richtungen $\bar{1}\bar{1}$).

Das Beugungsbild muss interpretiert werden mit einer Überlagerung von drei Domänen einer 8×2 – Überperiode (Siehe Abbildung 5.2).

Die zweifache Überperiode wird nur anhand der schwachen Streifen um die Punkte $(-4/8, -4/8)$, $(4/8, 0)$ und $(0, 4/8)$, die allen drei Domänen gemeinsam sind, sichtbar.

Bei steigender Primärenergie nimmt die Intensität der Zusatzreflexe rasch ab und der diffuse Streuuntergrund deutlich zu, bei $U = 63 \text{ eV}$ sind lediglich noch diffuse Streifen zwischen den Grundgitter – Reflexen erkennbar.

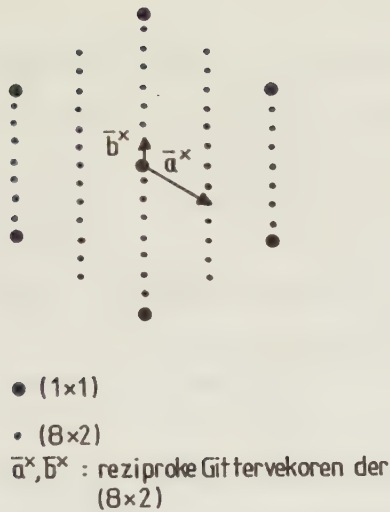


Abb. 5.2 : Beugungsbild einer 8x2 — Domäne

Es handelt sich um eine stark fehlgeordnete Struktur, die langreichweitige Ordnung in Richtung der achtfachen Grundgitterperiode ist stärker gestört als jene in Richtung der zweifachen Überperiode. Es liegt eine vorherrschend eindimensionale Fehlordnung ⁽¹¹²⁾ vor.

Das 8x2 — Beugungsbild lässt eine adsorbatinduzierte Rekonstruktion wahrscheinlich erscheinen.

Die grossen Überperioden lassen sich nicht mit entsprechend langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen Au — Atomen erklären. Die Annahme einer Rekonstruktion der Si — Unterlage erscheint daher gerechtfertigt.

Wie in Abschnitt 2.5 ausgeführt, hätte zudem eine Adsorbatstruktur mit einbindigen Adatomen $\text{Au (nl)5d}^{10}\text{6s}^1$ auf einer unrekonstruierten Si(111) - Fläche eine (1×1) - Struktur mit "on Top" - Bindungsplätzen und Monolagenbedeckung ergeben sollen.

Das Auftreten von Streaks weist darauf hin, dass der Durchmesser geordneter Domänen kleiner ist als jener des OF - Bereiches, in dem gebeugte Elektronenwellen als kohärent betrachtet werden können (Kohärenzlänge, etwa $100 - 500 \text{ \AA}$ (114,115)).

Da beim Überstreichen der OF mit dem Primärelektronenstrahl keine Veränderung der Beugungsbilder zu erkennen ist, lassen sich OF - Bereiche unterschiedlicher Rekonstruktion ($\sqrt{3}$ und 8×2) in der Grössenordnung des Strahldurchmessers auf der Probe (etwa 1 mm) ausschliessen. Daher können die Rekonstruktionen nicht getrennt beobachtet werden.

5×1 - Beugungsreflexe treten nicht auf. Diese wären eventuell zu erwarten gewesen, da eine Bedeckung im Bereich von 0.5 ML an der Grenze des $\sqrt{3} - 5 \times 1$ - Koexistenzbereiches liegt (77).

Si(111) bildet beim Tempern bevorzugt Stufen (Hohe eine Doppelschicht, entspricht $3,1 \text{ \AA}$ (118)) in Richtung $[\bar{1}10]$ aus, dieses Stufenmuster bleibt auch bei Au - Bedeckung erhalten. Die Symmetrie von Si(111) führt zur Bildung von drei Domänen äquivalenter Orientierungen auf der OF (153). Das Wachstum von 5×1 - rekonstruierten Domänen setzt an den Stufen ein (118,153), wobei die kurze Überperiode parallel zu den Stufen liegt. Aufgrund von Fehlordnungen in der Rekonstruktion beobachten

M. Ichikawa et. al. ⁽¹¹⁸⁾ im RHEED — Experiment 5×2 — Periodizität , wobei die Fehlordnung innerhalb der zweifachen Grundgitter — Überperiode geringer ist.

In REM — Messungen ⁽¹⁵³⁾ wird beobachtet, dass $\sqrt{3}$ — Domänen auf den Terrassen zu wachsen beginnen, die 5×1 — Rekonstruktion scheint mit den Stufen des Substrats in Zusammenhang zu stehen ^(118,153).

Daneben können die Stufen auch als Nukleationszonen für $\sqrt{3}$ — Strukturen dienen ⁽¹⁵³⁾.

Möglicherweise fand im vorliegenden Fall ebenfalls bevorzugt 8×2 — Bildung an den Stufen mit vergleichbarer, grösserer Fehlordnung in Kettenrichtung, wie im Fall der fehlgeordneten 5×2 — Struktur in den Beobachtungen von M. Ichikawa et. al. ⁽¹¹⁸⁾ statt. Es könnte auch ein Zusammenhang zwischen der erwähnten 5×2 — und der im vorliegenden Experiment beobachteten 8×2 — Struktur bestehen. Die 8×2 — Struktur könnte aufgrund periodischer Störungen der 5×1 — Struktur zustandekommen ^(M). Die gestörte Umgebung der Stufen ⁽¹⁵³⁾ könnte die Bildung fehlgeordneter adsorbatinduzierter Rekonstruktionen begünstigen.

Die Detektion der 8×2 — Struktur im Beugungsbild sowie die Bedeckung (0.5 ML) bei gleichzeitigem Vorliegen der $\sqrt{3}$ — Rekonstruktion lassen vermuten, dass grössere Flächenanteile fehlgeordnete 8×2 — Rekonstruktion aufweisen. Es dürfte sich daher nicht um eine blosse Stufendekoration handeln. Es ist nicht auszuschliessen, dass die 8×2 — Rekonstruktion bei gegebener Präparationsmethode ursprünglich als fehlgeordnete Struktur entsteht, die Stufen lediglich als Nukleationszentren und zur Domänenausrichtung dienen.

Hierzu sowie zu dem möglichen Zusammenhang zwischen den fehlgeordneten 8×2 - und 5×2 - Strukturen sei noch folgende Beobachtung von M. Ichikawa et. al. (118) erwähnt.

Bei steigender Bedeckung wird die bevorzugte Ausbildung einer Domänenrichtung beobachtet, was auf einen Fehlwinkel beim Schnitt des Kristalls zurückgeführt werden konnte. Die RHEED - Beugungsbilder lassen jedoch das Beibehalten der oben beschriebenen Fehlordnung erkennen.

Sofern der Zusammenhang der fehlgeordneten Strukturen zutrifft, lässt sich hieraus eine lokale 8×2 - Bedeckung etwa in der Grössenordnung der Bedeckung der 5×1 - Überstruktur vermuten.

Die Intensität des 8×2 - Beugungsbildes ist zu gering, um eine Entscheidung über möglicherweise aufgrund kinematischer Auslöschungsregeln fehlende Reflexe treffen zu können, was eine Möglichkeit zur Auswahl von Strukturmodellen geboten hätte.

5.1b : Si(111)/Au($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°

Abbildung 5.3 zeigt ein Beugungsbild bei einer Bedeckung von 0.8 ML und einer Primärenergie von 82 eV. Die Beugungsbilder der Bedeckungen 0.8 und 1 ML sind identisch.

Das Beugungsbild ist in Abbildung 5.4 skizziert.

Insbesondere bei Primärenergien um 80 eV sind deutlich ringförmige Strukturen um die $\sqrt{3}$ - Reflexe zu erkennen. Die Intensität dieser Strukturen um 1x1 - Reflexe ist geringer (bei einer Primärenergie von 63 eV lassen sich die ringförmigen Strukturen um 1x1 - Reflexe deutlicher erkennen, die Intensität von $\sqrt{3}$ - Reflexen ist dann deutlich geringer).

Die ringförmigen Strukturen bestehen aus diffusen Streifen senkrecht zu den Richtungen der reziproken $\sqrt{3}$ - Gittervektoren.

Das periodisch abwechselnde Auftreten von diffusen und scharfen Reflexen könnte auf das Vorliegen von Antiphasendomänen ^(114,115) hindeuten. Diese können in der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ - Struktur auftreten, dort müssen aus Symmetriegründen mindestens drei Antiphasendomänen auftreten.

Die Verbreiterung der diffusen Reflexe senkrecht zu den Richtungen der reziproken $\sqrt{3}$ - Gittervektoren deutet auf das Vorliegen von streifenförmigen Domänen hin. Die Breite der streifenförmigen Domänen muss kleiner sein als die Kohärenzlänge im LEED - Experiment ^(114,115).

Abb. 5.3 :

Beugungsbild von $\text{Si}(111)/\text{Au}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$, $\theta_{\text{Au}} = 0.8 \text{ ML}$,

Primärenergie = 82 eV. Bei $\theta_{\text{Au}} = 1 \text{ ML}$ identische Beugungsbilder.

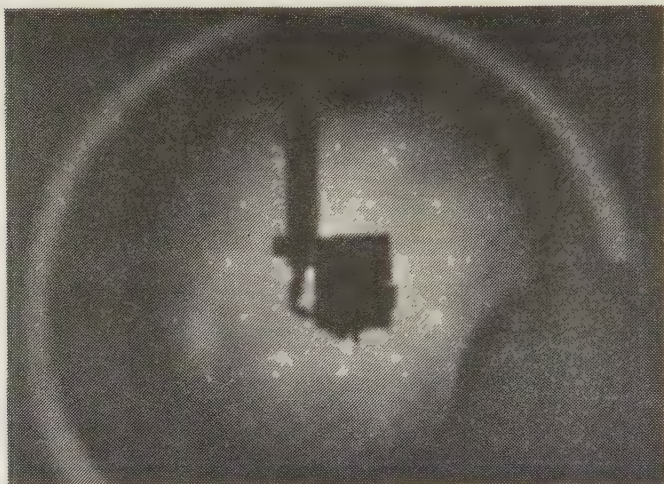
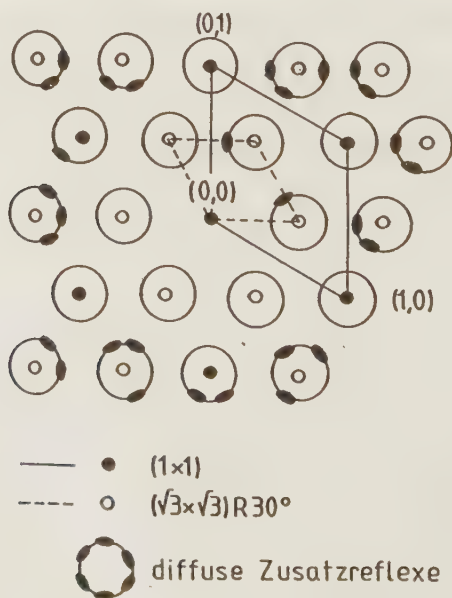


Abb. 5.4 :

Skizze des Beugungsbildes aus Abbildung 5.3



Im folgenden seien zwei Interpretationsmöglichkeiten aufgeführt.

- 1 : Zweidimensionales Domänenmuster und Überlagerung von ungestörten $\sqrt{3}$ – Bereichen.

Aus der Aufspaltung der Reflexe lässt sich eine Periodenlänge von etwa 14 bis 18 Å abschätzen, was etwa 2 bis 3 $\sqrt{3}$ – Einheitsvektorklängen entspricht. Es könnte sich daher um eine $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ – Überstruktur in streifenförmiger Domänenanordnung (Siehe oben) handeln.

Das Überstreichen der OF mit dem Primärstrahl bringt keine Variationen der Beugungsbilder mit sich. Die daraus erwachsenden Konsequenzen über die Grösse von Bereichen unterschiedlicher Ordnung wurden bereits erwähnt.

Aufgrund der schwachen Intensitäten der diffusen Zusatzreflexe ist zu vermuten, dass ungestörte $\sqrt{3}$ – Bereiche der OF überwiegen sowie Domänen der $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ – Struktur geringen Durchmesser aufweisen

- 2 : Überlagerung von drei um 120° gedrehten streifenförmigen Antiphasensystemen und Koexistenz von ungestörten $\sqrt{3}$ – Bereichen

Denkbar sind geordnete Bereiche auf Terrassen und fehlgeordnete Domänenbereiche in der Umgebung von Stufen. Dies würde auch das Ausbleiben dieser Fehlordnung bei $\theta_{Au} = 0.5$ ML verständlich machen, sofern man die 8×2 – Überperiode mit den Stufen in Zusammenhang bringen kann sowie $\sqrt{3}$ – Wachstum zunächst auf Terrassen einsetzt (Siehe Abschnitt 5.1a) und erst bei steigender Bedeckung auch in Stufenbereichen.

Der mittlere Abstand von Antiphasendomänengrenzen ⁽¹¹⁵⁾ lässt sich aus der Aufspaltung der Reflexe zu etwa $2 - 3 \sqrt{3}$ - Gittervektorlängen abschätzen (vgl. oben). Ungestörte $\sqrt{3}$ - Bereiche sollten einen grosseren Durchmesser als die Kohärenzlänge im LEED - Experiment aufweisen ⁽¹¹⁵⁾.

Auf einer nichtrekonstruierten OF mit $\sqrt{3}$ - Adstruktur sind Antiphasendomänen dadurch möglich, dass in der $\sqrt{3}$ - Einheitszelle drei mögliche Basisplätze existieren. Diese sind jedoch durch einen Gittervektor der (1×1) - Substratstruktur verbunden.

Rein kinematische Überlegungen ^(M) sagen für diesen Fall eine ausschliessliche Beeinflussung der Überstrukturreflexe voraus ^(114,115).

Dies wird durch das Experiment nicht bestätigt.

Jedoch sind die Zusatzreflexe um die Grundgitterreflexe schwächer und könnten durch Mehrfachstreuung zustandekommen.

Es ist zu beobachten, dass die Domänentopologie in dem Bedeckungsbereich auftritt, in welchem auch die Au - Agglomeration einsetzt.

Eine Möglichkeit der Domänenbildung besteht in lokaler Unter - oder Überbesetzung der OF im Vergleich zur idealen $\sqrt{3}$ - Besetzung (einheitliche OF).

Die beschriebene Modulation könnte somit mit einer Modulation der Au - Konzentration in Zusammenhang gebracht werden.

Dies trifft für beide oben erwähnten möglichen OF - Topologien zu.

Eine Unterbesetzung der $\sqrt{3}$ - Phase bei gegebener Bedeckung von einer ML könnte dadurch hervorgerufen werden, dass die fehlenden Adsorbatatome auf anderen Bereichen Au - Agglomerate gebildet haben, deren

Fernordnungsgrad noch kein 6×6 — Beugungsbild ermöglicht.

Diese Vermutung wird durch die STM — Untersuchungen von A. Baratoff et. al. (132) gestützt.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die Au — Agglomeration zu Domänen der erwähnten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ — Überperiode geführt hat ^(M).

Dies könnte eine Vorstufe der 6×6 — Bildung darstellen, 6×6 — Periodizität bildet sich erst bei höherer lokaler Bedeckung aus.

Es ist auch denkbar, dass aufgrund von Fehlordnungen unterbesetzte $\sqrt{3}$ — Bereiche den zu frühen Einsatz der Agglomeration hervorrufen.

Dies wäre auch mit dem erwähnten möglichen Zusammenhang der Ordnung mit Stufen — und Terrassenbereichen in Übereinstimmung (anstelle der 8×2 — Struktur bildet sich bei höherer Bedeckung die $\sqrt{3}$ — Struktur).

Die diffusen Reflexe waren in beiden Fällen als indirekte Information über den Beginn der 6×6 — Rekonstruktion zu deuten (als direkte Information wären Reflexe auf 1×1 — Gitterrichtungen auf $1/6$ — Positionen zu verstehen).

Bei Bedeckungen von oberhalb einer Monolage beginnt sich das 6×6 — Beugungsbild auszubilden, $\sqrt{3}$ — Beugungsreflexe bleiben erhalten.

Dies lässt vermuten, dass Au — Agglomeration mit 6×6 — Periodizität auf hinsichtlich ihrer Fernordnung zumindest in freien Bereichen zwischen den Agglomeraten unveränderter $\sqrt{3}$ — Unterlage erfolgt.

Aufgrund von Wechselwirkungsreichweiten sollte die 6×6 — Struktur jedoch auch keine reine Adstruktur auf völlig unveränderter Unterlage, sondern eine Überstruktur der $\sqrt{3}$ — Struktur darstellen.

Die Topologie der Si(111)/Ag - $\sqrt{3}$ - OF weist deutliche Unterschiede zu jener im Falle von Au auf.

F. Wehking et. al. ⁽¹²⁵⁾ beobachten mittels LEED eine deutlich trigonal symmetrische (Reflexintensitäten) $\sqrt{3}$ - Überstruktur. Zudem sind 7×7 - Beugungsreflexe erst bei Erreichen der kritischen Bedeckung der $\sqrt{3}$ - Rekonstruktion nicht mehr detektierbar.

Koexistenz von 7×7 - und $\sqrt{3}$ - Domänen lässt sich im System Si/Au nicht beobachten, die Reaktivität von Au mit Si scheint diejenige im Falle von Ag zu übertreffen.

Zusammenfassung der LEED — Strukturuntersuchungen

Bei $\Theta_{\text{Au}} = 0.5 \text{ ML}$ werden zwei koexistierende Rekonstruktionen detektiert.

Neben der $\sqrt{3}$ tritt eine stark fehlgeordnete 8×2 — überstruktur auf.

Die Periodizität der Kettenrichtungen (8 — fache Überperiode) ist deutlich stärker gestört, die Domänengrösse ist kleiner als die Kohärenzlänge des LEED — Experimentes.

Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ — Struktur bleibt geordnet.

Bei $\Theta_{\text{Au}} = 0.8 - 1 \text{ ML}$ tritt hingegen eine streifenförmige

Domänenanordnung der $\sqrt{3}$ — Überstruktur selbst neben grösseren Domänen mit geordneter Struktur auf. Andere Überperioden werden nicht mehr detektiert. Die mittlere Breite einer streifenförmigen Domäne liegt in der Grössenordnung von drei $\sqrt{3}$ — Einheitsvektoren.

Die Koexistenz dieser Fehlordnung mit der einsetzenden Au — Agglomeration lässt die Domänentopologie mit einer Modulation der Au — Konzentration in Verbindung bringen.

Zwischen fehlgeordneten Bereichen der Oberfläche, insbesondere bei $\Theta_{\text{Au}} = 0.5 \text{ ML}$, und Stufen besteht ein möglicher Zusammenhang.

5.2 : Strukturdiskussion

Die besprochenen Messergebnisse liefern keinen positiven Nachweis für ein bestimmtes Modell für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - Struktur.

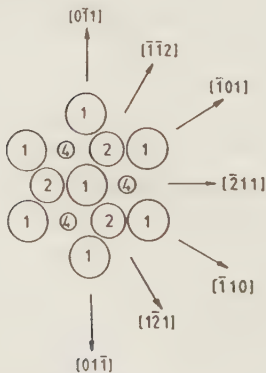
Es sei daher das von K. Oura et. al. ⁽¹⁵⁾ mit Hilfe von Ionenstreuung aufgestellte Triplet - Modell vorgestellt, wiewohl die winkelaufgelösten Valenzbandmessungen nicht die hierfür erwarteten Ergebnisse lieferten.

Zum besseren Verständnis sei das Si - Gitter in Abbildung 5.5 skizziert.

Abb.5.5 : Skizze des Si - Gitters

5.5a :

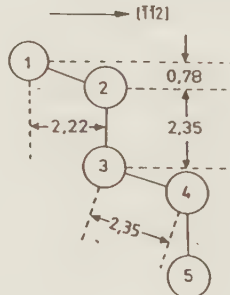
Aufsicht auf (111) - Fläche



- 1 Si (Lage 1)
- 2 Si (Lage 2, verkleinert)
- 4 Si (Lage 4, verkleinert)

5.5b :

Seitenansicht



Die oberste Atomlage mögen Atome der Lage 1 bilden. Sie weisen eine freie Valenz senkrecht zur Ebene (111) auf, welche auf der realen OF die dangling bonds bildet. Die erwähnten Stufen bewirken, dass die äquivalenten Atomlagen 3 und 5 ebenfalls als oberste Lage auftreten, wodurch auf der OF drei um 120° gegeneinander gedrehte Symmetrie – äquivalente Domänen entstehen.

Aufbau einer (111) – Atomlage auf einer Toplage 1 kann auf Plätzen oberhalb der Plätze 1 (Gitterfortsetzung), 4 (fcc – Platz) oder 2 (hcp – Platz) erfolgen, daneben sind noch Brückenplätze (zwischen 2 Atomen der Toplage) möglich.

Im Triplet – Modell besetzen Au – Atome zu Triplets verrückte fcc – artige Adplätze, die Si – Toplage weist eine Bienenwabenstruktur auf (das Si – Atom unterhalb des Triplets fehlt). Sowohl für die aus den Au – Atomen als auch aus Au und Si gebildete $\sqrt{3}$ – Einheitszelle ergibt sich Grundgitter – Symmetrie, auch ein "Au₃ – Admolekül" hat nur die Spiegelebenen $\overline{PM}$. Das Modell ist in Abbildung 5.6 gezeigt.

Die Autoren geben einen Atomschwerpunktsabstand von oberster Si – Lage zu Au – Lage von $0,3 \text{ \AA}^{(15)}$ an. Eine Berechnung unter Anwendung von Volumendaten und Annahme einer unrekonstruierten Si – Toplage (mit Ausnahme des fehlenden Si – Atoms im Triplet – Modell) ergeben bei allen im Text vorgestellten Strukturmodellen grössere Korrigaturen. Dies stellt einen zusätzlichen Hinweis auf das Vorliegen einer Rekonstruktion der Si – Atome dar.

Si (111)/Au-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30°, Triplett-Modell

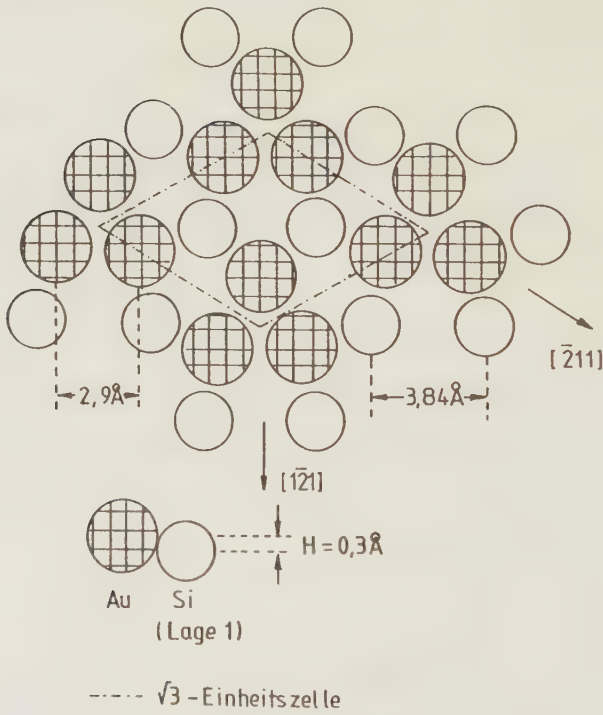


Abb. 5.6 : ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° – Triplettmodell nach (15)

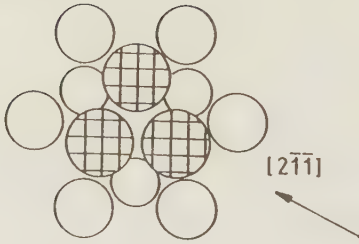
Au – Triplettts auf leicht verschobenen fcc – artigen Plätzen.
 $\sqrt{3}$ – Einheitszelle gezeigt. Oberste Si – Atomlage bildet eine
 Bienenwabenstruktur, das Si – Atom unterhalb des Triplettts fehlt.

Neben der Besetzung von fcc - artigen ist auch Besetzung von hcp - artigen Triplettplätzen denkbar, die Symmetrie der OF bleibt dabei unverändert (Siehe Abbildung 5.7). Eine weitere Anordnung von Triplets ergäbe sich, wenn man das Triplet um 30° gedreht, also auf Brückenplatz - artigen Positionen (bezogen auf eine vollständige Si - Atomlage) anordnet. Wiederum ergibt sich trigonale Symmetrie, die $\sqrt{3}$ - Einheitszelle (Au und Si - Toplage) sowie die Triplets haben jedoch nun die Spiegelebene $\bar{r}\bar{k}$ (Siehe Abbildung 5.7c).

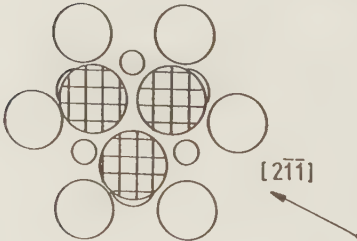
Koexistenz von Domänen der beiden Symmetrien ergäbe insgesamt (über die Oberfläche gemittelt) hexagonale Symmetrie und wäre mit den vorliegenden Messergebnissen in Einklang.

Jedoch ist aus Abbildung 5.7c ersichtlich, dass sich bei dem Modell mit Au auf Brückenplatz - artigen Positionen zumindest in diesem idealisierten Modell eine asymmetrischere Umgebung nächster Nachbarn ergibt. Da das Tempern der Si(111)/Au - OF zu einer thermodynamisch günstigeren Situation führen soll ⁽¹⁸⁾, erscheint eine derartige Triplet - Lage weniger wahrscheinlich, wenn nicht die Rekonstruktion der Si - OF die Asymmetrie ausgleicht.

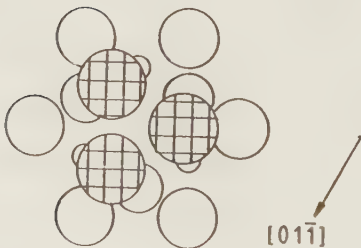
Hierüber kann keine Aussage erfolgen. Für ein Modell der Rekonstruktion bieten die Messungen keine Anhaltspunkte. Modellvorschläge hierzu sollen nicht erfolgen. Die Abbildungen aller Modelle dürften daher nur eine grobe Näherung darstellen und sich lediglich auf Symmetrieüberlegungen beziehen.



5.7a : Triplett auf fcc –
artigen Plätzen
nach (15).



5.7b : Triplett auf hcp –
artigen Plätzen.



5.7c : Triplett auf
brückenplatzartigen
Positionen, bezogen auf
eine vollständige Si –
(111) – Atomlage.

Abb. 5.7 :

Drei Möglichkeiten der Anordnung von Au – Triplettts auf der Si(111) – Oberfläche. Die Si – Toplage weist die erwähnte Bienenwabenstruktur auf. Spiegelebenenrichtungen der $\sqrt{3}$ – Einheitszelle (Au und Si – Atome der ersten Lage) gezeigt.

Aus dem Triplet – Modell aus Abbildung 5.6 lässt sich ein hexagonales Strukturmodell entwickeln.

Dazu werden die Au – Atome von ihren Positionen im Triplet in die Richtungen $[11\bar{2}]$, $[\bar{1}21]$ und $[\bar{2}11]$ auf Brückenplätze verschoben. Das im Triplet – Modell unterhalb des Triplets fehlende Si – Atom muss in dem hexagonalen Modell nicht fehlen. Dieses Strukturmodell ist, ohne Vorschlag für eine Rekonstruktion der Si – Unterlage, in Abbildung 5.8 gezeigt.

Die hexagonale Adsorbatsymmetrie trägt den Ergebnissen der Untersuchungen auf Spiegelsymmetrie (Abschnitt 3.3a) Rechnung, die Besetzung der obersten Si – Substratschicht mit einem Monolagenäquivalent wäre mit dem Ergebnis der oberflächenempfindlichen Rumpfniveau – Untersuchungen in Übereinstimmung (allerdings wäre auch ein Triplet – Modell mit einer vollbesetzten obersten Si – Substratatomlage und Rekonstruktion der OF denkbar).

Die Au – Adatomlage in diesem idealisierten Modell besteht aus einer dicht gepackten Atomlage mit $\sqrt{3}$ – periodischer Lückenordnung, die Lücken stellen unbesetzte "on Top" – Adplätze der Unterlage dar, eine vollständige Besetzung ergäbe eine Bedeckung von 1.33 ML. Der kürzeste Au – Atomabstand beträgt $(\bar{a}_{\text{Si}}[\bar{1}10]) \cdot \cos 30^\circ = 3,33 \text{ \AA}$, bezogen auf Si – Volumendaten.

Si(111)/Au - ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30°

hexagonales Modell

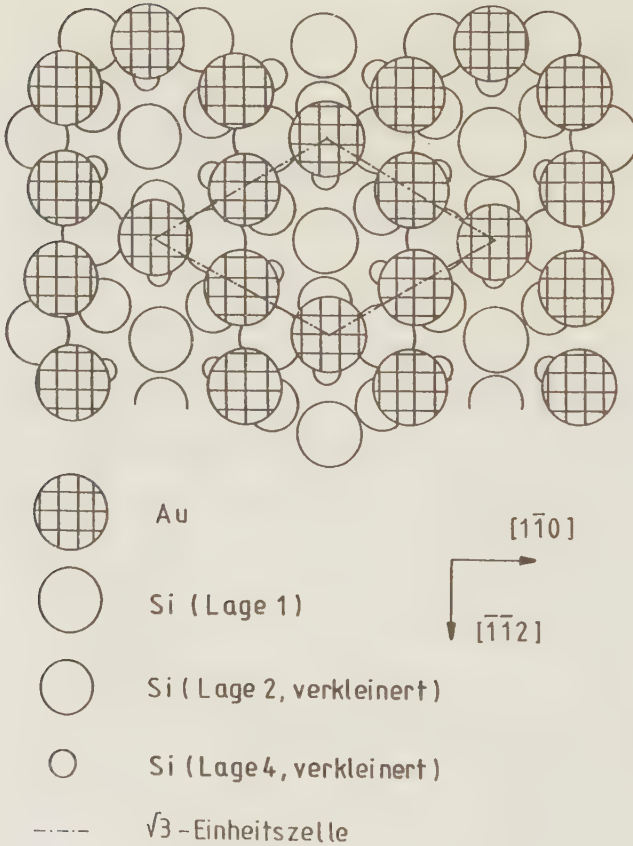


Abb. 5.8 : Hexagonales Adstrukturmodell

Au auf Zwischengitterplätzen mit Bienenwabenstruktur
 Beide Spiegelebenenrichtungen gezeigt

Eine einfache Adatomlage auf unrekonstruierter Si(111) – Oberfläche hatte eine Korrugation von $2 \text{ \AA}$ zur Folge, sofern man Atomradien der Volumenkristalle und ein Hartkugelmodell zugrundelegt. Der Vergleich mit den von A. Baratoff et. al. ⁽¹³²⁾ ermittelten $0,8 \text{ \AA}$ liesse eine Rekonstruktion der Si – Unterlage postulieren, wobei zumindest eine vertikale Rekonstruktion des "freien" Si – Atoms in Richtung zur Oberfläche hin denkbar wäre.

Da die vorliegenden Messergebnisse für dieses Strukturmodell keinen positiven Nachweis liefern, kann es nur als Möglichkeit in Betracht gezogen werden.

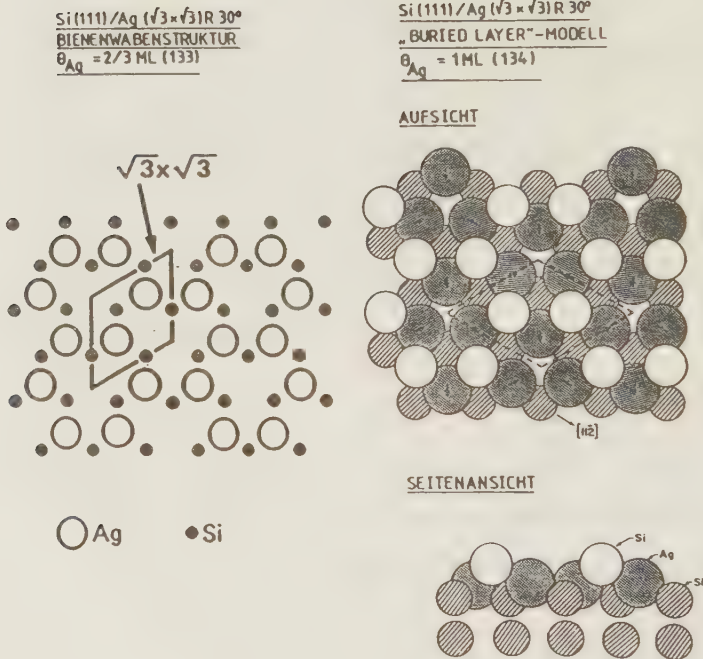
Zum Vergleich seien zwei Modellvorschläge für die Si(111)/Ag – $\sqrt{3}$ – Struktur gezeigt. Die Abbildungen (Abb. 5.9) entstammen den angegebenen Veröffentlichungen.

Beide Modelle wurden aufgrund unterschiedlicher Interpretationen äquivalenter Ergebnisse aus hochaufgelösten STM – Messungen von den angegebenen Autorengruppen aufgestellt.

Abb. 5.9 : 2 Strukturmodelle für $\text{Si}(111)/\text{Ag}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ (133,134)

5.9a :

5.9b :



5.9a : Bienenwabenmodell mit $\theta_{\text{Ag}} = 2/3 \text{ ML (133)}$, Ag auf trigonalen Muldenplätzen (fcc – Plätze), Einheitszelle gekennzeichnet

5.9b : Zwischen zwei Si – Lagen eingebettetes Ag, $\theta_{\text{Ag}} = 1 \text{ ML (134)}$,

Ag von den gezeigten Plätzen leicht zu Triplettis verrückt (durch Pfeile angedeutet), obere Si – Lage weist Bienenwabenstruktur mit Besetzung von $2/3 \text{ ML}$ auf, Einheitszelle gekennzeichnet

Referenzen

- 1 B. Feuerbacher, R. F. Willis
J. Phys. C 9, 169(1976)
- 2 J. Hermanson
Sol. Stat. Comm. 22, 9(1977)
- 3 W. W. Plummer, W. Eberhardt
Advan. Chem. Phys. 49, 533(1982)
- 4 W. Eberhardt, F. J. Himpsel
Phys. Rev. B 21, 5572(1980)
- 5 J. W. Gadzuk
Surf. Sci. 53, 132(1975)
- 6 F. Houzay, G. M. Guichar, A. Cros, F. Salvan, R. Pinchaux,
J. Derrien
J. Phys. C 15, 7065(1982)
- 7 F. Houzay, G. M. Guichar, A. Cros, F. Salvan, R. Pinchaux,
J. Derrien
Surf. Sci. 127, L1(1983)
- 8 P. Heimann, H. Neddermeyer, H. F. Rollof
J. Phys. C 10, L17(1977)
- 9 A. Taleb — Ibrahimi, C. A. Sébenne, D. Bolmont, P. Chen
Surf. Sci. 146, 229(1984)
- 10 K. Oura, T. Taminaga, T. Hanawa
Sol. Stat. Comm. 37, 523(1981)
- 11 M. Saitoh, F. Shoji, K. Oura, T. Hanawa
Surf. Sci. 112, 306(1981)
- 12 O. Bisi, Calandra, L. Braicovitch, I. Abbati, G. Rossi,
I. Lindau, W. E. Spicer
J. Phys. C 15, 4707(1982)
- 13 R. D. Schnell
Dissertation 1986, Ludwig — Maximilians — Universität
München
- 14 F. Greuter, D. Heskett, E. W. Plummer, H. J. Freund
Phys. Rev. B 27, 7117(1983)
- 15 K. Oura, M. Katajama, F. Shoji, T. Hanawa
Phys. Rev. Lett. 55, 1486(1985)
- 16 J. M. Nichols, F. Salvan, B. Reihl
Phys. Rev. B 34, 2945(1986)
- 17 W. J. Moore, D. J. Hummel
Physikalische Chemie
Walter de Gruyter, 1973
- 18 P. Perfetti, S. Nannarone, F. Patella, C. Quaresima,
M. Capozzi, A. Savoia, G. Ottaviani
Phys. Rev. B26, 1125(1982)
- 19 Unterlagen zu Strahlrohr TGM3
BESSY — Benutzeranweisung

- 20 J. Derrien, F. Ringeisen
Surf. Sci. 124, L35(1983)
- 21 D. Rieger
Dissertation 1985, Ludwig — Maximilians — Universität,
München
- 22 P. K. Larsen, N. V. Smith, M. Schlüter, H. H. Farrel, K. M. Ho,
M. L. Cohen
Phys. Rev. B 17, 2612(1978)
- und
J. Pollmann, P. Krüger, A. Mazur, G. Wolfgarten
Surf. Sci. 152/153, 977(1985)
- 23 Charles Kittel
Introduction to Solid State Physics
John Wiley and Sons, Inc., New York 1967
- 24 F. Houzay, G. M. Guichar, R. Pinchaux, P. Thiry, Y. Petroff,
D. Dagneux
Surf. Sci. 99, 28(1980)
- 25 S. T. Lee, G. Apai, M. G. Mason, R. Benbow, Z. Hurych
Phys. Rev. B 23, 505(1981)
- 26 D. E. Eastman, W. D. Grobman
Phys. Rev. Lett. 28, 1372(1972)
- 27 D. E. Eastman, J. K. Cashion
Phys. Rev. Lett. 24, 310(1970)
- 28 G. V. Hanson, R. Z. Bachrach, R. S. Bauer
J. Vac. Sci. Technol. 18, 550(1981)
- 29 T. Yokotsuka, S. Kono, S. Suzuki, T. Saganava
Surf. Sci. 127, 35(1983)
- 30 A. Cros, F. Houzay, G. M. Guichar, R. Pinchaux
Surf. Sci. 116, L232(1982)
- 31 U. Fano, J. W. Cooper
Rev. Mod. Phys. 40, 441(1968)
- 32 J. W. Davenport
Phys. Rev. Lett. 36, 945(1976)
- 33 J. W. Gadzuk
Phys. Rev. B 10, 5030(1974)
- 34 R. H. Williams, P. C. Kemeny, L. Ley
Sol. Stat. Comm. 19, 495(1976)
- 35 J. J. Jeh, K. A. Bertness, R. Cao, J. Hwang, I. Lindau
Phys. Rev. B 35, 3024(1987)
- 36 A. Liebsch
Phys. Rev. B 13, 544(1976)
- 37 A. Liebsch
Phys. Rev. Lett. 38, 248(1977)
- 38 N. V. Smith, M. M. Traum
Phys. Rev. B 11, 2087(1975)

- 39 J. W. Gadzuk
Surf. Sci. 53, 132(1975)
- 40 J. W. Gadzuk
Phys. Rev. B 12, 5608(1975)
- 41 W. Döring
Atomphysik und Quantenmechanik, Band 2
Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1976
- 42 K. Okuno, T. Ito, M. Iwami, A. Hiraki
Sol. Stat. Comm.34, 493(1980)
- 43 P. V. S. Rao, J. T. Waber
Surf. Sci. 28, 299(1971)
- 44 P. Perfetti, S. Nannarone, F. Patella, C. Quaresima,
A. Savoia, F. Cerrina, M. Capozzi
Sol. Stat. Comm.35, 151(1980)
- 45 N. J. Sevchik, D. Liebowitz
Phys. Rev. B 18, 1619(1978) und ibid., 1630
- 46 W. R. Wilcox, T. J. LaChapelle
J. Appl. Phys. 35, 240(1964)
- 47 F. J. Himpsel, W. Steinmann
Phys. Rev. B 17, 2537(1978)
- 48 A. Liebsch
Sol. Stat. Comm. 19, 1193(1976)
- 49 N. V. Smith, M. M. Traum, J. A. Knapp, J. Anderson,
G. J. Lapeyre
Phys. Rev. B 13, 4462(1976)
und
M. M. Traum, N. V. Smith
Phys. Lett. 54A, 439(1975)
- 50 R. J. Baird, L. F. Wagner, C. S. Fadley
Phys. Rev. Lett. 37, 111(1976)
- 51 J. W. Smith
Electric Dipole Moments
Butterworth Scientific Publications
London 1955
- 52 W. Schottky
Z. Phys. 118, 539(1942)
- 53 J. Bardeen
Phys. Rev. 71, 717(1947)
- 54 V. Heine
Phys. Rev. A138, 1689(1965)
- 56 W. Gudat
"Photoemission mit Synchrotronstrahlung", in:
11. Ferienkurs über elektronenspektroskopische Methoden an
Festkörpern und Oberflächen, Band 1
Kerforschungszentrum Jülich, 1980

- 57 A. Liebsch
"Grundlagen der Photoemission", in:
11. Ferienkurs über elektronenspektroskopische Methoden an
Festkörpern und Oberflächen, Band 1
Kernforschungsanlage Jülich, 1980
- 58 F. J. Himpsel
Advances in Physics 32, 1(1983)
- 59 A. Many, Y. Goldstein, N. B. Grover
Semiconductor Surfaces
North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965
- 60 L. Ley, M. Cardonna, R. A. Pollak, in:
Photoemission in Solids 2
Ed. : L. Ley, M. Cardonna
Springer - Verlag 1979
- 61 J. L. Freeouf
Surf. Sci. 132, 233(1983)
- 62 W. G. Petro, T. Kendelewicz, I. Lindau, W. E. Spicer
Phys. Rev. B 34, 7089(1986)
- 63 S. G. Louie, M. L. Cohen
Phys. Rev. B 13, 2461(1976)
- 64 J. M. Andrews, J. C. Phillips
Phys. Rev. Lett. 35, 56(1975)
- 65 J. L. Freeouf
Sol. Stat. Comm. 33, 1059(1980)
- 66 W. Mönch
in :
Chemistry and Physics of Solid Surfaces V
Springer Series in Chemical Physics, 35
Ed. : R. Vanselow, R. Howe
Springer - Verlag 1984
- 67 G. W. Rubloff, P. S. Ho
Thin Sol. Films 93, 21(1982)
- 68 P. S. Ho, G. W. Rubloff
Thin Sol. Films 89, 433(1982)
- 69 P. J. Grunthaner, F. J. Grunthaner, J. W. Mayer
J. Vac. Sci. Technol. 17, 924(1980)
- 70 J. L. Freeouf, M. Aono, F. J. Himpsel, D. E. Eastman
J. Vac. Sci. Technol. 19, 681(1981)
- 71 J. L. Freeouf
Surf. Sci. 132, 233(1983)
- 72 F. J. Himpsel, G. Hollinger, R. A. Pollak
Phys. Rev. B 28, 7014(1983)
- 73 J. G. Clabes, G. W. Rubloff, B. Reihl, R. J. Purtell,
P. S. Ho, A. Zartner, F. J. Himpsel, D. E. Eastman
J. Vac. Sci. Technol. 20, 684(1982)

- 74 M. Cardonna, L. Ley
in:
Photoemission in Solids 2
Ed.: L. Ley, M. Cardonna
Springer — Verlag 1979
- 75 F. J. Himpsel, P. Heimann, T. C. Chiang, D. E. Eastman
Phys. Rev. Lett. 45, 1112(1980)
- 76 C. Calandra, O. Bisi, G. Ottaviani
Surf. Sci. Rep. 4, 271(1985)
- 77 G. Le Lay
Surf. Sci. 132, 169(1983)
- 78 J. C. Inkson
J. Vac. Sci. Technol. 11, 943(1977)
- 79 L. Ley, J. Reichardt, R. L. Johnson
in:
Proceedings of the 17th international Conference of
Semiconductores 1984
Ed.: J. D. Chadi, W. A. Harrison
Springer — Verlag 1985
und:
C. M. Garner, I. Lindau, C. Y. Su, P. Pianetta, W. E. Spicer
Phys. Rev. B 19, 3944(1979)
- 80 N. V. Smith, F. J. Himpsel
in:
Handbook on Synchrotron Radiation, Vol. 1
Ed.: E. E. Koch
North — Holland Publishing Company, 1983
- 81 F. J. Himpsel, F. U. Hillebrecht, G. Hughes, J. L. Jordan,
U. V. Karlsson, F. R. McFeely, J. F. Morar, D. Rieger
Appl. Phys. Lett. 48, 596(1986)
- 82 A. R. Williams, N. W. Lang
Phys. Rev. Lett. 40, 954(1978)
- 83 J. W. Davenport, R. E. Watson, M. L. Perlman, T. K. Sham
Sol. Stat. Comm. 40, 999(1981)
- 84 J. R. Smith, F. J. Arlinghaus, J. G. Gay
Phys. Rev. B 26, 1071(1982)
- 85 S. Ferrer, M. Salmeron, C. Ocal, P. Roubin, J. Lecante
Surf. Sci. 160, L488(1985)
- 86 D. Spaanjaard, C. Guillar, M. C. Desjonqueres, G. Treglia,
J. Lecante
Surf. Sci. Rep. 5, 1(1985)
- 87 R. E. Watson, J. W. Davenport, M. L. Perlman, T. K. Sham
Phys. Rev. B 24, 1791(1981)
- 88 A. Rosengren, B. Johansson
Phys. Rev. B 22, 3706(1980)

- 89 F. J. Himpsel, J. F. Morar, F. R. McFeely, R. A. Pollak,
G. Hollinger
Phys. Rev. B 30, 7236(1984)
und
G. Hollinger, F. J. Himpsel
Phys. Rev. B28, 3651(1983)
- 90 P. H. Citrin, G. K. Wertheim
Phys. Rev. B 27, 3176(1983)
- 91 P. Steiner, H. Höchst, S. Hüfner
in:
Photoemission in Solids 2
Ed.: L. Ley, M. Cardonna
Springer — Verlag 1979
- 92 J. F. van der Veen, F. J. Himpsel, D. E. Eastman
Phys. Rev. Lett. 44, 189(1980)
- 93 P. J. Grunthaner, F. J. Grunthaner, A. Madhukar, J. W. Mayer
J. Vac. Soc. Technol. 19, 649(1981)
- 94 O. Bisi, C. Calandra
J. Phys. C 14, 5479(1981)
- 95 A. Franciosi, D. J. Peterman, J. H. Weaver
Phys. Rev. B 25, 4981(1982)
- 96 W. J. Hummel, D. W. Moore
Physical Chemistry, Fourth Edition
Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1972
- 97 M. Cardonna, L. Ley
in:
Photoemission in Solids 1
Ed.: L. Ley, M. Cardonna
Springer — Verlag 1979
- 98 C. Pirri, J. C. Peruchetti, G. Gewinner, J. Derrien
Phys. Rev. B 29, 3391(1984)
- 99 P. J. Grunthaner, F. J. Grunthaner, A. Madhukar
J. Vac. Sci. Technol. 20, 680(1982)
- 100 A. Franchiosi, J. H. Weaver, D. G. O'Neill, F. A. Schmidt,
O. Bisi, C. Calandra
Phys. Rev. B 28, 7000(1983)
- 101 A. Franchiosi, J. H. Weaver, F. A. Schmidt
Phys. Rev. B 26, 546(1982)
- 102 I. Abbati, G. Rossi, I. Lindau, W. E. Spicer
J. Vac. Sci. Technol. 19, 636(1981)
- 103 D. E. Eastman, F. J. Himpsel, J. F. van der Veen
J. Vac. Sci. Technol. 20, 609(1982)
- 104 E. V. Albano, J. M. Heras
Surf. Sci. 129, 137(1983)
- 105 A. McKinley, R. H. Williams, A. W. Parke
J. Phys. C 12, 2447(1979)
- 106 A. Fazzio, M. J. Caldas, Alex Zunger
Phys. Rev. B 32, 934(1985)

- 107 A. Zur, T. C. McGill, D. L. Smith
Phys. Rev. B 28, 2060(1983)
- 108 A. G. Schott, J. M. Blakely
Surf. Sci. 150, L77(1985)
- 109 H. Dallaporta, A. Cros
Surf. Sci. 178, 64(1986)
- 110 Marjorie A. Olmstead, R. D. Bringans, R. I. G. Uhrberg,
R. Z. Bachrach
Phys. Rev. B 34, 6041(1986)
- 111 J. E. Demuth, T. N. Rhodin
Surf. Sci. 45, 249(1974)
- 112 D. Wolf, H. Jagodzinski, W. Moritz
Surf. Sci. 77, 265(1978)
- 113 K. Oura, T. Hanawa
Surf. Sci. 82, 202(1979)
- 114 G. Ertl, J. Küppers
Low Energy Electrons and Surface Chemistry
Verlag Chemie GmbH, D - 694 Weinstein, 1974
- 115 P. J. Estrup, E. G. McRae
Surf. Sci. 25, 1(1971)
- 116 P. H. Holloway, J. B. Hudson
Surf. Sci. 43, 123(1974)
- 117 R. Ludecke, R. M. King, E. H. C. Parker
in:
The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy
Ed.: E. H. C. Parker
Plenum Press, New York and London, 1985
- 118 M. Ichikawa, T. Doi, K. Hayakawa
Surf. Sci. 159, 133(1985)
- 119 A. Balerna, E. Bernieri, A. Reale, S. Santucci, E. Burattini,
S. Mobilio
Surf. Sci. 156, 206(1985)
- 120 J. P. Gaspard, J. Derrien, A. Cros, F. Salvan
Surf. Sci. 99, 183(1980)
- 121 D. W. Abraham, K. Sattler, E. Granz, H. J. Mamin,
Ruth Ellen Thomson, J. Clarke
Appl. Phys. Lett. 49, 853(1986)
- 122 H. J. Kahr, W. Ranke
Sol. Stat. Comm. 61, 285(1987)
- 123 M. K. Kelly, G. Margaritondo, L. Papagno, G. J. Lapeyre
Phys. Rev. B 34, 6011(1986)
- 124 E. G. McRae, R. A. Malic
Surf. Sci. 161, 25(1985)
- 125 F. Wehking, H. Beckermann, R. Neddermayer
Surf. Sci. 71, 364(1978)

- 126 J. Derrien, C. Cohen, A. Cros, J. M. Layet, F. Salvan
F. Abel, J. C. Boulliard, J. L. Domange, M. Sotto
Appl. Phys. Lett. 39, 915(1981)
- 127 R. A. Smith
Semiconductors
2nd Edition
Cambridge University Press, Cambridge, 1978
- 128 R. J. Purtell, P. S. Ho, G. W. Rubloff, P. E. Schmidt
Physica 117/118B, 834(1983)
- 129 C. Sebenne, D. Bolmont, G. Guichar, M. Balkanski
Phys. Rev. B 12, 3280(1975)
- 130 A. K. Green, E. Bauwe
Surf. Sci. 130, L127(1981)
- 131 S. Kono, K. Higashiyama, T. Kinoshita, T. Miyahara, H. Kato,
H. Ohsawa, Y. Enta, F. Maeda, Y. Yaegashi
Phys. Rev. Lett. 58, 1555(1987)
- 132 A. Baratoff, G. Binnig, H. Fuchs, F. Salvan E. Stoll
Surf. Sci. 168, 734(1986)
- 133 R. J. Wilson, S. Chiang
Phys. Rev. Lett. 58, 369(1987)
- 134 E. J. Van Loenen, J. E. Demuth, R. M. Tromp, R. J. Hammer
Phys. Rev. Lett. 58, 373(1987)
- 135 Y. Yabuuchi, F. Shoji, K. Oura, T. Hanawa
Surf. Sci. 131, L412(1983)
- 136 D. Menzel
in:
Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces
Ed.: B. Feuerbacher, B. Fitton, R. F. Willis
John Wiley and Sons, 1978
- 137 F. Forstmann
in:
Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces
Ed.: B. Feuerbacher, B. Fitton, R. F. Willis
John Wiley and Sons, 1978
- 138 J. A. Appelbaum
in:
Surface Physics of Materials
Ed.: J. M. Blakely
Academic Press, New York, San Francisco, London, 1975
- 139 F. J. Himpsel, D. E. Eastman, P. Heiman, B. Reihl,
C. W. White, D. M. Zehner
Phys. Rev. B 24, 1120(1981)
- 140 R. Kern, G. Le Lay, J. J. Metois
in:
Current Topics in Materials Science, Vol. 3
Ed.: E. Kaldis
North - Holland Publishing Company, 1979
- 141 W. Brauer, H.-W. Streitwolf
Theoretische Grundlagen der Halbleiterphysik, 2. Auflage
Vieweg und Sohn - Verlags - GmbH, Braunschweig, 1977

- 142 P. Perfetti, G. Rossi, I. Lindau, O. Bisi
Surf. Sci. 124, L19(1983)
- 143 K. Asami
J. Electr. Spectr. 9, 469(1976)
- 144 W. Braun, G. Jäkisch
Ann. Isr. Phys. Soc. 6, 183(1983)
- 145 G. W. Rubloff
Surf. Sci. 132, 268(1983)
- 146 T. Weser
Dissertation 1987, Ludwig — Maximilians — Universität,
München
- 147 J. R. Lince, D. J. Carré, P. D. Fleischauer
Phys. Rev. B36, 1647(1987)
- 148 M. Wittmer, P. Oelhafen, K. N. Tu
Phys. Rev. B35, 9073(1987)
- 149 A. K. Green, J. Bauer
J. Appl. Phys. 47, 1284(1976)
- 150 I. Abbati, M. Grioni
J. Vac. Sci. Technol. 19, 631(1981)
- 151 S. M. Durbin, L. E. Berman, B. W. Battermann, J. M. Blakely
Phys. Rev. B33, 4402(1986)
- 152 L. Calliari, M. Sancrotti, L. Braicovich
Phys. Rev. B30, 4885(1985)
- 153 K. Yagi
J. Appl. Cryst. 20, 147(1987)
- 154 A. Hiraki, A. Shimizu, M. Iwami, T. Narusawa, S. Komiya
Appl. Phys. Lett. 26, 57(1975)
- 155 L. Braicovich, C. M. Garner, P. R. Skeath, C. Y. Su,
D. W. Chye, I. Lindau, W. E. Spicer
Phys. Rev. B 20, 5131(1979)
- 156 G. Le Lay, J. P. Faurie
Surf. Sci. 69, 295(1977)
- 157 J. C. Vickerman, K. Christmann, G. Ertl, P. Heimann,
F. J. Himpsel, D. E. Eastman
Surf. Sci. 134, 367(1983)
- 158 T. Y. Tan, U. Gösele
Appl. Phys. A37, 1(1985)
- 159 D. Rieger, R. D. Schnell, W. Steinmann, V. Saile
Nucl. Instr. Methods 208, 777(1983)
- 160 R. D. Schnell, D. Rieger, W. Steinmann
J. Phys. E (Sci. Instr.) 17, 221(1984)

B Private Mitteilung W. Braun, BESSY
M Private Mitteilung W. Moritz, Ludwig — Maximilians —
Universität, München
PM Private Mitteilung P. Morgen, Odense University, Dänemark

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Steinmann für die Betreuung meiner Arbeit, sein Interesse am Fortgang der Arbeiten und die Möglichkeit zur Promotion in seinem Arbeitskreis.

Herrn Prof. Dr. W. Moritz bin ich für die Betreuung meiner Arbeit, sein engagiertes Interesse sowie für viele wertvolle und hilfreiche Diskussionen und Ratschläge zu besonderem Dank verpflichtet.

Ich danke Herrn Prof. Dr. K. Wandelt und Herrn Prof. Dr. F. J. Himpsel für anregende Diskussionen, Herrn Prof. Dr. K. Wandelt zusätzlich für die wertvollen experimentellen Ratschläge.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern der Universitätswerkstätten (in Vertretung seien die Herren A. Selzle und A. Ebenböck genannt) für die zuverlässige und gewissenhafte Fertigung von Bauteilen für den experimentellen Aufbau sowie Herrn W. Fellner für wertvolle Ratschläge.

Ich danke den Mitarbeitern von BESSY für ihre Hilfe.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Steinmann möchte ich für das kameradschaftliche Arbeitsklima und viele anregende Diskussionen besonders danken. Die Herren Dr. D. Rieger und Dr. R. D. Schnell waren mit der bereitwilligen Mitteilung ihrer Erfahrungen und ihren zahlreichen wertvollen Ratschlägen eine grosse Hilfe. Die Durchführung der Experimente erfolgte unter freundschaftlicher und tatkräftiger Mitarbeit der Herren B. Konrad, T. Weser und C. A. Schug.

Lebenslauf

Name	Elias Alexander Bogen
Geburtsdatum	03.09.1953
Geburtsort	München
Eltern	Elisabeth Bogen, geb. Theimert Salomon Bogen
1960 - 1964	Grundschule, München
1964 - 1967	Gymnasium (neusprachl.), Feldafing
1967 - 1974	Gymnasium (neusprachl.), München
1974	Abitur
1974 - 1976	Studium der Elektrotechnik Technische Universität München
1976	Studium der Zeitungswissenschaften Ludwig - Maximilians - Universität München
1976 - 1977	Studium der Chemie Technische Universität München
1977 - 1982	Studium der Chemie Ludwig - Maximilians - Universität München
1981 - 1982	Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. J. Küppers (Institut für Physikalische Chemie) Thema der Diplomarbeit: Oxidation von Co(1010) - und Co(Poly) - Oberflächen: Strukturelle und thermische Effekte
1982	Diplom
Seit 1983	Wissenschaftlicher Angestellter der Sektion Physik der Ludwig - Maximilians - Universität München
1983	Arbeiten unter Leitung von Prof. Dr. C. Rau Beendigung Dezember 1983 nach Berufung von Prof. Dr. C. Rau in die USA
Seit 1984	Arbeiten zur Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. W. Steinmann und Prof. Dr. W. Moritz

